

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-176321

(43)Date of publication of application : 08.07.1997

(51)Int.Cl.

C08G 77/38  
// C08G 85/00

(21)Application number : 07-337572

(71)Applicant : SHOWA DENKO KK

(22)Date of filing : 25.12.1995

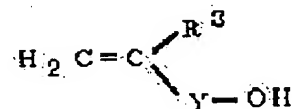
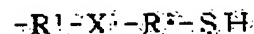
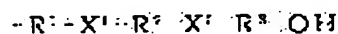
(72)Inventor : UEDA MIYUKI  
SUGIZAKI IKUO  
UOTANI NOBUO

## (54) HYDROXYL GROUP-CONTAINING POLYSILSESQUIOXANE, ITS PRODUCTION AND RESIN-MODIFYING AGENT

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a new hydroxyl group-containing polysilsesquioxane excellent in solubility in a wide variety of solvents, capable of giving excellent characteristics of a polyorganosiloxane such as low frictional properties to various resins and useful as a coating modifying agent by reacting a specific polysilsesquioxane with an alcoholic compound.

SOLUTION: In this hydroxy group-containing polysilsesquioxane, a side chain organic group consists of one or more groups of an alkyl, alkenyl, aralkyl or (substituted)phenyl and a hydroxyl group-containing group of formula I (R1 is an alkylene; X1 and X2 are each a single bond, an ester bond, etc.; R2 and R3 are each a single bond, an alkylene, etc.), an end group of the main chain is brought to trialkylsilylation and the number average molecular weight is 500-100,000. The objective compound is obtained by reacting a mercapto group-containing polysilsesquioxane having a mercapto group-containing group of formula II in a side chain organic group with an  $\alpha,\beta$ -ethylenically unsaturated group-containing alcoholic compound of formula III (R3 is H or methyl; Y is a single bond, etc.; R4 is an alkylene, a cycloalkylene, etc.).



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]



## \* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

## CLAIMS

## [Claim(s)]

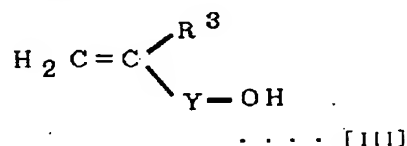
[Claim 1] (i) At least one or more sorts of radicals as which a side-chain organic radical is chosen from among an alkyl group, an alkenyl radical, an aralkyl radical, a permutation, or an unsubstituted phenyl group, Consist of a hydroxyl-group content radical expressed with the following type [I]; and (ii) principal-chain end group is trialkylsilyl-ized. Hydroxyl-group content poly silsesquioxane characterized by number average molecular weight being 500-100000; (iii) -R1-X1-R2-X2-R3-OH .... [I]

The alkylene group which R1 may have the substituent among {type [I], and may contain O of a hetero atom and S is shown. X1 and X2 Independently, respectively Single bond, an ester bond, sulfide association, amide association, It is shown any of a urethane bond, an urea bond, a thio urethane bond, ether linkage, and carbonyl association they are. R2 and R3 Independently, it may be shown any of the radical which consists of any two or more sorts in single bond, an alkylene group, a cyclo alkylene group, phenylene groups, or these radicals (except for single bond) they are, and these radicals may have the substituent, and O of a hetero atom and S may be included, respectively. }

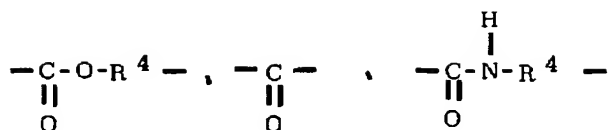
[Claim 2] At least one or more sorts of radicals as which a side-chain organic radical is chosen from among an alkyl group, an alkenyl radical, an aralkyl radical, a permutation, or an unsubstituted phenyl group, The sulfhydryl group content poly silsesquioxane whose number average molecular weight it consists of a sulfhydryl group content radical expressed with the following type [II], the principal chain end group is trialkylsilyl-ized, and is 500-100000, Manufacture approach:-R1-X1-R2-SH of the hydroxyl-group content poly silsesquioxane characterized by making alpha [ which is expressed with the following formula [III] ], and beta-ethylene nature partial saturation radical content alcoholic compound react .... [II]

(The alkylene group or single bond which the alkylene group which R1 may have the substituent among the formula [II], and may contain O of a hetero atom and S may be shown, and R2 may have the substituent, and may contain O of a hetero atom and S is shown, and X1 shows any of single bond, an ester bond, sulfide association, amide association, a urethane bond, an urea bond, a thio urethane bond, ether linkage, and carbonyl association they are.)

## [Formula 1]

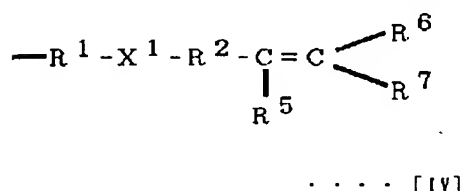


R3 shows hydrogen or a methyl group among {type [III], and Y is single bond and [Formula 2]}.



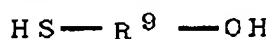
A permutation or an unsubstituted phenylene group may be shown, R<sup>4</sup> may show any of the radical which consists of any two or more sorts in an alkylene group, a cyclo alkylene group, phenylene groups, or these radicals (except for single bond) they are, and these radicals may have the substituent, and O of a hetero atom and S may be included. }

[Claim 3] At least one or more sorts of radicals as which a side-chain organic radical is chosen from from among an alkyl group, an alkenyl radical, an aralkyl radical, a permutation, or an unsubstituted phenyl group, The ethylene nature partial saturation radical content poly silsesquioxane whose number average molecular weight it consists of an ethylene nature partial saturation radical content radical expressed with the following type [IV], the principal chain end group is trialkylsilyl-ized, and is 500–100000, The manufacture approach of the hydroxyl-group content poly silsesquioxane characterized by making the sulfhydryl-group content alcoholic compound expressed with the following formula [V] react: [Formula 3]



(The alkylene group which R<sup>1</sup> may have the substituent among the formula [IV], and may contain O of a hetero atom and S is shown. X<sup>1</sup>) It is shown any of single bond, an ester bond, sulfide association, amide association, a urethane bond, an urea bond, a thio urethane bond, ether linkage, and carbonyl association they are. R<sup>2</sup> The alkylene group or single bond which may have the substituent and may contain O of a hetero atom and S is shown. R<sup>5</sup> Hydrogen or an alkyl group is shown. R<sup>6</sup> and R<sup>7</sup> independently, it may be shown any of the radical which consists of any two or more sorts in hydrogen, an alkyl group, a cycloalkyl radical, phenyl groups, or these radicals they are, and these radicals may have the substituent, and O of a hetero atom and S may be included, respectively.

[Formula 4]



. . . . [V]

(R<sup>9</sup> shows any of an alkylene group, an arylene radical, and the cyclo alkylene groups they are among a formula [V].)

[Claim 4] The resin modifier which consists of hydroxyl-group content poly silsesquioxane according to claim 1.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

**JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**


---

**[Detailed Description of the Invention]**
**[0001]**

**[Field of the Invention]** This invention relates to the resin modifier which becomes the poly silsesquioxane (polyorganosiloxane) which makes in more detail poly silsesquioxane structure suitable as a polymer denaturation ingredient or a charge of add-in material of having a hydroxyl group at a side chain a main structural unit, about a resin modifier at hydroxyl-group content poly silsesquioxane and its manufacture approach list, and its manufacture approach list from this polymer.

**[0002]**

**[Description of the Prior Art]** Since polyorganosiloxane is excellent in a water resisting property, weatherability, water repellence, etc., to obtain the resin (constituent) with which the property of this polyorganosiloxane was given is tried by using conventionally the polyorganosiloxane which has a reactant radical as various modifiers for resin.

**[0003]** For example, the denaturation polyorganosiloxane which can give properties, such as low friction nature, water repellence, and oil repellency, to resin and which a purport publication is carried out and has a hydroxyl group at the principal chain end is indicated by by using it for JP,63-161013,A as a modifier containing the active hydrogen which reacts isocyanate radical content denaturation polyorganosiloxane with the isocyanate radical in this polyorganosiloxane for resin.

**[0004]** Moreover, the purport publication of the paint film resistance to contamination and whose chemical resistance improved is obtained and carried out by using for JP,5-320578,A the coating constituent containing the polyorganosiloxane which has an isocyanate radical.

**[0005]** However, each polyorganosiloxane given in these official reports is a polymer which makes poly dimethylsiloxane the main frame. In the polyorganosiloxane of such a poly dimethylsiloxane main frame, the solubility to a solvent is low and it dissolves only in the limited solvents, such as a hexane and chloroform.

**[0006]** Therefore, the polyorganosiloxane which has the aforementioned isocyanate radical etc. It mixes to the common resin constituent with which various solvents are blended and which should be carried out reforming. Also like Even if it is difficult for a solvent system to distribute homogeneity in many cases and adds the polyorganosiloxane which has the aforementioned isocyanate radical in coatings even if The solution carried out phase separation, "crawling" occurred in the obtained paint film and there was a trouble that it could not be used as an additive to the coating of an extensive class in it. Moreover, in the polyorganosiloxane of a poly dimethylsiloxane frame, since the solubility to a solvent was low, there was a trouble that it was difficult to obtain the resin (constituent) with which it could add to various resin only in \*\*\*\*

small quantity, therefore properties, such as low friction nature, water repellence, and oil repellency, were given.

[0007] When it inquires wholeheartedly that such a trouble should be solved, in the specific poly silsesquioxane which has the hydroxyl group combined with the side chain through the specific radical It finds out that the resin (constituent) with which it excelled in the solubility to a solvent, for example, could add to various resin with the arbitrary dose as a modifier for resin etc., therefore properties, such as friction nature, water repellence, and oil repellency, were given to the surprising thing can be obtained etc., and came to complete this invention.

[0008] An applicant for this patent sets to JP,6-306173,A. In addition, the inside of a side chain radical, The organic radical on which a methyl group and 1-40-mol % have [ 50-99 mol % ] a bridge formation sexual response radical or a bridge formation sexual response radical as a substituent, It is the polyorganosiloxane which makes poly silsesquioxane structure where the remainders are the alkyl group of 2-6 carbon numbers, an OH radical, and an alkoxy group a main structural unit. Mn is 500-100,000 and the OH radical and alkoxy group of a side chain and an end proposed in total the reactant polyorganosiloxane which is 4-8 per molecule.

[0009] Moreover, in Japanese Patent Application No. No. 66396 [ five to ], an applicant's for this patent end group is an OH radical or an alkoxy group. 50-99.9-mol% of a side-chain organic radical is a methyl group, and it is the organic radical on which 0.1-40-mol % has a bridge formation sexual response radical or a bridge formation sexual response radical as a substituent. The remainder A two or more carbon atomic numbers alkyl group, a permutation, or an unsubstituted phenyl group, The OH radical and/or alkoxy group which are contained in this poly silsesquioxane the poly silsesquioxane which is an OH radical or an alkoxy group The poly silsesquioxane which has the bridge formation sexual response radical which trimethylsilylates and becomes so that it may become two or less per this poly silsesquioxane 1 molecule in total was proposed.

[0010] However, also in such polyorganosiloxanes, obtaining the resin (constituent) with which it could add that the solubility to an extensive solvent was only little highly enough to various resin, therefore properties, such as low friction nature, water repellence, and oil repellency, were given, using such polyorganosiloxanes as for example, a modifier for resin had the trouble of being difficult.

[0011]

[Objects of the Invention] This invention is excellent in the solubility to the solvent of an extensive class for the purpose of solving the trouble accompanying the conventional technique which was mentioned above, and aims at offering the hydroxyl-group content poly silsesquioxane which can give properties which were excellent in polyorganosiloxane, such as low friction nature, water repellence, and oil repellency, to various resin by adding to various resin.

[0012]

[Summary of the Invention] (i) side-chain organic radical consists of at least one or more sorts of radicals chosen from among an alkyl group, an alkenyl radical, an aralkyl radical, a permutation, or an unsubstituted phenyl group, and a hydroxyl-group content radical expressed with the following formula [I], (ii) principal chain end group is trialkylsilyl-ized, and the hydroxyl-group content poly silsesquioxane concerning this invention is characterized by number average molecular weight (iii) being 500-100000.

[I]:-R1-X1-R2-X2-R3-OH .... [I]

R1 may have the substituent among {type [I]. O of a hetero atom, and S, respectively Ether

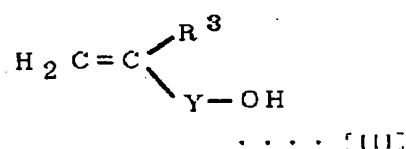
linkage, The alkylene group (example:  $-\text{C}_3\text{H}_6-\text{S}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$ ) which may be included as thioether association is shown. X1 and X2 Independently, respectively Single bond, an ester bond, sulfide association, amide association, It is shown any of a urethane bond, an urea bond, a thio urethane bond, ether linkage, and carbonyl association they are. Preferably Radicals other than single bond are shown and thioether association or an ester bond is shown independently still more desirable, respectively, respectively. R2 and R3 Independently, respectively Single bond, an alkylene group, a cyclo alkylene group, a phenylene group, Or it may be shown any of the radical which consists of any two or more sorts in these radicals (except for single bond) they are, radicals other than single bond may be shown preferably, and these radicals may have the substituent, and O of a hetero atom and S may be included. }

By the manufacture approach of the hydroxyl-group content poly silsesquioxane concerning this invention At least one or more sorts of radicals as which a side-chain organic radical is chosen from from among an alkyl group, an alkenyl radical, an aralkyl radical, a permutation, or an unsubstituted phenyl group, The sulfhydryl group content poly silsesquioxane whose number average molecular weight it consists of a sulfhydryl group content radical expressed with the following type [II], the principal chain end group is trialkylsilyl-ized, and is 500-100000, It is characterized by making alpha [ which is expressed with the following type [III] ], and beta-ethylene nature partial saturation radical content alcoholic compound react.

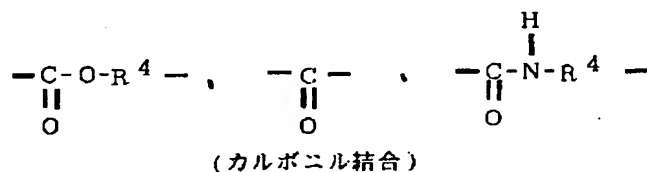
[II]:  $-\text{R}_1-\text{X}_1-\text{R}_2-\text{SH} \dots$  [II]

The alkylene group or single bond which the alkylene group which R1 may have the substituent among [type [II], and may contain O of a hetero atom and S may be shown, and R2 may have the substituent, and may contain O of a hetero atom and S is shown, and X1 shows any of single bond, an ester bond, sulfide association, amide association, a urethane bond, an urea bond, a thio urethane bond, ether linkage, and carbonyl association they are. } [III] : [0013]

[Formula 5]



[0014] R3 shows hydrogen or a methyl group among [type [III], and Y is single bond and [0015].  
[Formula 6]



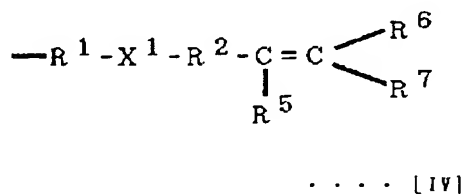
[0016] A permutation or an unsubstituted phenylene group may be shown, R4 may show any of the radical which consists of any two or more sorts in an alkylene group, a cyclo alkylene group, phenylene groups, or these radicals (except for single bond) they are, and these radicals may have the substituent, and O of a hetero atom and S may be included. }

By the manufacture approach of the hydroxyl-group content poly silsesquioxane concerning this invention At least one or more sorts of radicals as which a side-chain organic radical is chosen from from among an alkyl group, an alkenyl radical, an aralkyl radical, a permutation, or an unsubstituted phenyl group, The ethylene nature partial saturation radical content poly

silsesquioxane whose number average molecular weight it consists of an ethylene nature partial saturation radical content radical expressed with the following type [IV], the principal chain end group is trialkylsilyl-ized, and is 500-100000, It is characterized by making the sulfhydryl group content alcoholic compound expressed with the following formula [V] react.

[0017]

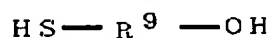
[Formula 7]



[0018] The alkylene group which R1 may have the substituent among {type [IV], and may contain O of a hetero atom and S is shown. X1 It is shown any of single bond, an ester bond, sulfide association, amide association, a urethane bond, an urea bond, a thio urethane bond, ether linkage, and carbonyl association they are. R2 The alkylene group or single bond which may have the substituent and may contain O of a hetero atom and S is shown. R5 Hydrogen or an alkyl group is shown. R6 and R7 Independently, it may be shown any of the radical which consists of any two or more sorts in hydrogen, an alkyl group, a cycloalkyl radical, phenyl groups, or these radicals they are, and these radicals may have the substituent, and O of a hetero atom and S may be included, respectively. }

[0019]

[Formula 8]



[0020] R9 shows an alkylene group, an arylene radical, and a cyclo alkylene group among {type [V]. }

The resin modifier concerning this invention consists of hydroxyl-group content poly silsesquioxane of the above-mentioned publication.

[0021] The above-mentioned hydroxyl-group content poly silsesquioxane concerning this invention a hydroxyl group and the functional group (example: --- an isocyanate radical, an acid anhydride, and an epoxy group ---) which can react This resin 100 weight section is received as a modifier for various resin, such as acrylic resin which has sulfonic-acid halide etc., polyester system resin, polyamide system resin, and phenol system resin. It can use in the amount of 0.001 - 50 weight section extent, and various inactive extensive solvents can be used to such a functional group in that case.

[0022] The hydroxyl-group content poly silsesquioxane concerning this invention is excellent in the solubility to the solvent of an extensive class, and can give the property which was excellent in polyorganosiloxanes, such as low friction nature, water repellence, and oil repellency, by adding to various resin to various resin.

[0023]

[Detailed Description of the Invention] Hereafter, the hydroxyl-group content poly silsesquioxane concerning this invention and its manufacture approach are explained concretely.

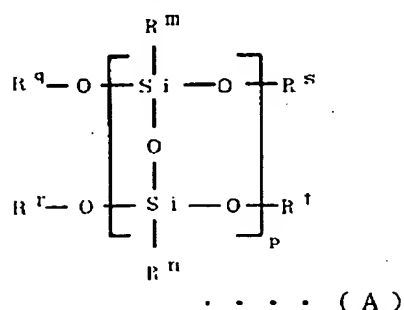
[0024] The hydroxyl-group content poly silsesquioxane concerning [hydroxyl-group content



poly silsesquioxane] this invention has the structure expressed for example, with the following type (A),  $R^m$  and  $R^n$  are side-chain organic radicals among a formula,  $-O-R^q$ ,  $-O-R^r$ ,  $-O-R^s$ , and  $-O-R^t$  are the end groups of a principal chain, and  $p$  is a repeat unit.

[0025]

[Formula 9]



[0026] In the hydroxyl-group content poly silsesquioxane concerning this invention, this (ii) principal chain end group (a formula (A)  $-O-R^q$ ,  $-O-R^r$ ,  $-O-R^s$ ,  $-O-R^t$ ) is trialkylsilyl-ized, and is a trialkylsilyloxy radical ( $-O-SiR^1R^2R^3$ ;  $R^1$ , and  $R^2$  and  $R^3$  show mutually the same or the alkyl group which is different from each other.).

[0027] Moreover, two or more (i) side-chain organic radicals (a formula (A)  $R^m$ ,  $R^n$ ) exist in hydroxyl-group content poly silsesquioxane, and both what is chosen from among an alkyl group, an alkenyl radical, an aralkyl radical, a permutation, or an unsubstituted phenyl group, respectively (a), and thing (b) ((a), (b)) which consists of a hydroxyl-group content radical expressed with the following formula [I] exist in these side-chain organic radicals. As for such a hydroxyl-group content radical [I], it is desirable that 0.01 – 100% usually exists in 1 – 20% of amount preferably among [ all ] a side-chain organic radical in this hydroxyl-group content poly silsesquioxane.

[I]:  $-R^1-X^1-R^2-X^2-R^3-OH \dots$  [I]

$R^1$  shows a with a carbon number of about one to ten alkylene group among a formula [I]. This alkylene group You may have the substituent. O of a hetero atom, and S, respectively Ether linkage, You may contain as thioether association. The with a carbon number of about one to ten shape of for example, a chain, Alkylene groups, such as branching and annular, a thioether joint content alkylene group [what two alkylene chains “ $-C_3H_6-$ ” and “ $-CH_2CH(s)(CH_3)-$ ” have combined through thioether association like example: “ $-C_3H_6-S-CH_2CH(CH_3)-$ ”], An ether linkage content alkylene group [what two alkylene chains have combined through ether linkage like example: “ $-C_3H_6-O-CH_2CH(CH_3)-$ ”] etc. is mentioned, and the shape of a chain and the letter alkylene group of branching whose carbon number is two to about eight preferably is mentioned.

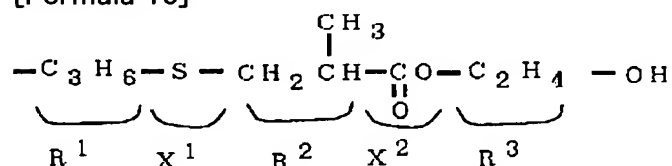
[0028] Independently,  $R^2$  and  $R^3$  may show any of the radical (example: an aromatic hydrocarbon radical content alkylene group, cyclo alkylene group content chain-like alkylene group) which consists of any two or more sorts in single bond, an alkylene group, a cyclo alkylene group, phenylene groups, or these radicals (except for single bond) they are, and they may have the substituent, and may contain O of a hetero atom, and S, respectively. It is desirable that they are radicals other than single bond, and it is still more desirable among [ both ] such  $R^2$  and  $R^3$  that both are independently chosen from among a with a carbon number of about one to ten alkylene group and an aromatic hydrocarbon radical content alkylene group, respectively.

[0029] Independently X1 and X2, respectively Single bond, an ester bond, sulfide association, Amide association, a urethane bond, an urea bond, a thio urethane bond, ether linkage, It is shown any of carbonyl association [—C(O)—] they are, and radicals other than single bond are shown preferably [ both ]. Still more preferably It is desirable to be independently chosen from among thioether association (for it to also be called —S— and sulfide association), an ester bond (—COO— or —OCO—), and a urethane bond, respectively.

[0030] Among such hydroxyl-group content radicals [I], the following is specifically [ R1, R2, and R3 are the alkylene groups of carbon numbers 1–10 independently, respectively, and / as for X1 and X2, it is desirable to be independently chosen from from among thioether association and an ester bond, respectively, and ] mentioned preferably.

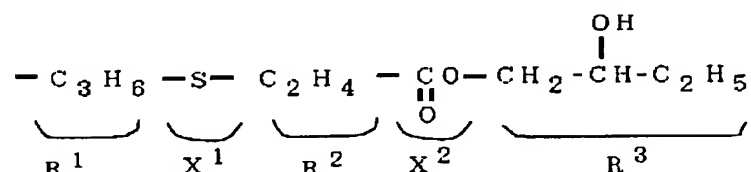
[0031]

[Formula 10]



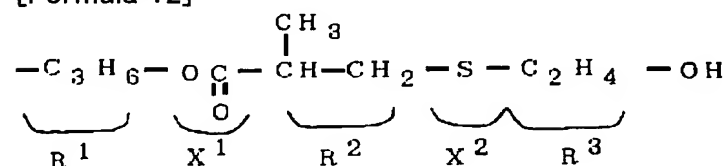
[0032]

[Formula 11]



[0033]

[Formula 12]



[0034] The number average molecular weight of the hydroxyl-group content poly silsesquioxane concerning such this invention is 500–100000. The hydroxyl-group content poly silsesquioxane concerning such this invention is excellent in the solubility to the solvent of an extensive class, and can give the property which was excellent in polyorganosiloxanes, such as low friction nature, water repellence, and oil repellency, by adding as a resin modifier to various resin to various resin.

[0035] As various resin in which such reforming is possible, generally, although there will be especially no limit if it is resin which has a hydroxyl group in the hydroxyl-group content poly silsesquioxane concerning this invention, and the functional group which can react for example, the above-mentioned hydroxyl group and the functional group (example: — an isocyanate radical and an acid anhydride —) which can react This resin 100 weight section is received as a modifier for various resin, such as acrylic resin which has an epoxy group, sulfonic-acid halide, etc., polyester system resin, polyamide system resin, and phenol system resin. Usually, it can use in the amount (if it puts in another way, it will usually be an about [ 0.5–1.5 time Eq ] amount

to the functional-group equivalent of these resin) of 0.001 - 50 weight section extent, and various inactive extensive solvents can be used to such a functional group in that case.

[0036] Moreover, what is necessary is just to choose the solvent (inactive) which is made to dissolve the above-mentioned resin and does not react with the isocyanate radical of hydroxyl-group content poly silsesquioxane as a solvent used in case the above-mentioned hydroxyl-group content poly silsesquioxane is mixed with the various above-mentioned resin.

[0037] As such a solvent, specifically For example, a heptane, diethylether, A cyclopentane, a cyclohexane, a propyl chloride, a carbon tetrachloride, a diethyl sulfide, Ethyl acetate, an ethyl bromide, a xylene, toluene, chloroform, a tetrahydro furan, Methyl acetate, benzene, TETORAKURU ethylene, an acetone, dichloromethane, A chlorobenzene, a dichloroethane, methyl benzoate, dioxane, a methyl iodide, A bromobenzene, a carbon disulfide, a benzonitrile, nitromethane, a nitrobenzene, N.N-dimethylformamide, an acetonitrile, dimethyl sulfoxide, propylene carbonate, etc. are mentioned. There is especially no limit in the loadings to the above-mentioned resin of such a solvent, or hydroxyl-group content poly silsesquioxane.

[0038] [manufacture of hydroxyl-group content poly silsesquioxane] -- the hydroxyl-group content poly silsesquioxane concerning such this invention can be preferably manufactured by the 1st or 2nd following approach.

Hydroxyl-group content poly silsesquioxane is manufactured by [the 1st approach, i.e., the 1st approach,] by making the following specific sulfhydryl group content poly silsesquioxane and alpha and beta-ethylene nature partial saturation radical content alcoholic compound react.

[0039] It consists of a sulfhydryl group content radical to which this sulfhydryl group content poly silsesquioxane is expressed in the following type [II] as at least one or more sorts as which a side-chain organic radical is chosen from among an alkyl group, an alkenyl radical, an aralkyl radical, a permutation, or an unsubstituted phenyl group of radicals, the principal chain end group is trialkylsilyl-ized, and number average molecular weight is 500-100000.

[II]:-R1-X1-R2-SH .... [II]

(The alkylene group of the carbon numbers 1-10 which R1 may have the substituent among the formula [II], and may contain O of a hetero atom and S is shown. R1 preferably) The alkylene group of carbon numbers 1-5 is shown. R2 The alkylene group or single bond which may have the substituent and may contain O of a hetero atom and S is shown. X1 or [ any of single bond, an ester bond, sulfide association, amide association, a urethane bond, an urea bond, a thio urethane bond, ether linkage, and carbonyl association ] -- being shown -- among these -- coming out -- X1 shows single bond preferably.

The sulfhydryl group content poly silsesquioxane used in the case of manufacture of such hydroxyl-group content poly silsesquioxane is first explained in accordance with a preparation process about the sulfhydryl group content poly silsesquioxane which is not trialkylsilyl-ized, although obtained by making non-trialkylsilyl-ized sulfhydryl group content poly silsesquioxane (sulfhydryl group content poly silsesquioxane which is not trialkylsilyl-ized) which is mentioned later, and a trialkylsilyl-ized agent react.

<Non-trialkylsilyl-ized sulfhydryl group content poly silsesquioxane> above-mentioned non-trialkylsilyl-ized sulfhydryl group content poly silsesquioxane can be manufactured by the hydrolysis condensation of the trialkoxysilane and/or trichlorosilane which have a sulfhydryl group, and the trialkoxysilane and/or trichlorosilane which have an alkyl group, an alkenyl radical, an aralkyl radical, a permutation, or an unsubstituted phenyl group.

[0040] Specifically as the trialkoxysilane which has a sulfhydryl group, and/or trichlorosilane, that the carbon number in mercapto alkyl groups, such as mercapto propyltrimethoxysilane,

mercapto propyl triethoxysilane, and mercapto propyl trichlorosilane, and whose carbon number of an alkoxy group are one to about ten, respectively is mentioned.

[0041] moreover, as the trialkoxysilane which has an alkyl group, an alkenyl radical, an aralkyl radical, a permutation, or an unsubstituted phenyl group, and/or trichlorosilane Specifically For example, methyl trimetoxysilane, methyl triethoxysilane, Methylethoxy dimethoxysilane, methyl diethoxy methoxysilane, Methyltrichlorosilane, ethyltrimethoxysilane, ethyltriethoxysilane, Ethyl ethoxy dimethoxysilane, ethyldiethoxy methoxysilane, Ethyl trichlorosilane, propyltrimethoxysilane, propyl triethoxysilane, Propyl ethoxy dimethoxysilane, propyl diethoxy methoxysilane, Propyl trichlorosilane, butyltrimethoxysilane, epoxybutyltriethoxysilane, Butyl ethoxy dimethoxysilane, butyl diethoxy methoxysilane, Butyl trichlorosilane, phenyltrimethoxysilane, phenyltriethoxysilane, That alkyl groups contained, such as phenylethoxy dimethoxysilane, phenyl diethoxy methoxysilane, and phenyl trichlorosilane, and whose alkoxy group are one to about ten, respectively is mentioned. Among these, as the trialkoxysilane which has a sulfhydryl group, and/or trichlorosilane, mercapto propyltrimethoxysilane and mercapto propyl triethoxysilane are desirable, and methyl triethoxysilane and phenyltrimethoxysilane are preferably used as the trialkoxysilane which has an alkyl group, an alkenyl radical, an aralkyl radical, a permutation, or an unsubstituted phenyl group, and/or trichlorosilane.

[0042] Generally the water for hydrolysis condensation is preferably used in the amount of a mol two to 4 times to one mol of monomers for poly silsesquioxane manufacture chosen from trialkoxysilane and/or trichlorosilane. Long duration is taken for the rate of a hydrolysis condensation reaction to become [ this amount of water ] low under by 2 double mol, and to complete a reaction, or there is an inclination which it becomes inadequate reacting and is gelled. Moreover, even if this amount of water exceeds a mol 4 times, reaction conclusion time amount is not shortened any more.

[0043] As a catalyst for hydrolysis condensation, when using trialkoxysilane as a reaction raw material as mentioned above, generally an acid catalyst is used, for example, it can choose out of an inorganic acid, organic acids, and/or those combination, but since condensation reaction time amount can be shortened so that acid strength is high, generally an acid with high acid strength is used.

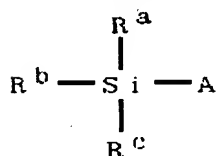
[0044] As an inorganic acid, a hydrochloric acid, a sulfuric acid, a nitric acid, etc. are mentioned, and, specifically, formic acid, an acetic anhydride, an acetic acid, etc. are mentioned as an organic acid. Moreover, since the hydrochloric acid generated at the time of hydrolysis of this trichlorosilane has a hydrolysis condensation catalysis as a reaction raw material in using trichlorosilane, it is not necessary to add especially a catalyst and to perform hydrolysis condensation.

[0045] Generally, to the one mol (sum total) of the above-mentioned trialkoxysilane, such an acid catalyst is the amount of a mol, still more preferably, is the amount of a mol and is especially used in the amount of a mol 0.01 to 0.03 times preferably 0.007 to 0.04 times 0.005 to 0.05 times. There is an inclination for the alcohol this amount of acid catalysts was not promptly performed under by the 0.005 time mol to one mol of trialkoxysilane, but the hydrolysis condensation reaction moreover carried out [ alcohol ] the byproduction by the condensation reaction to reduce the silanizing reaction rate of poly silsesquioxane. Moreover, when this amount of acid catalysts exceeds a mol 0.05 times to one mol of trialkoxysilane, there is an inclination it to become difficult for a reaction to be too early and to control molecular weight in the range of desired.

[0046] Although such temperature conditions especially of a hydrolysis condensation reaction are not limited but can be selected suitably When the heat of reaction generated in this reaction time, the silsesquioxane structure of the request formed of a reaction (construction), etc. are taken into consideration, as threshold reaction temperature - 20--+50-degree C low temperature is desirable, when the point of shortening of reaction time and construction-izing of desired silsesquioxane structure is further taken into consideration, -10--+30 degrees C is still more desirable, and -5--+15 degrees C is especially desirable. Although a solution changes from the condition which carried out two-layer separation to a homogeneity solution with generating of the heat of reaction by the hydrolysis condensation reaction and solution temperature usually rises by about 30-50 degrees C rather than threshold reaction temperature (example: -20--+50-degree C low temperature) When it is continuing cooling a solution, since solution temperature falls to the above-mentioned temperature set up first gradually, for advancing a condensation reaction further, it is usually desirable to hold preferably 30-95-degree C 20-100 degrees C at 50-90 degrees C still more preferably, and to continue a reaction for solution temperature. When it reacts at such temperature, reaction time can be shortened and there is an inclination which can moreover form desired silsesquioxane structure. The thing which cannot be easily influenced of the water of the excessive amount which said hydrolysis took as a <trialkylsilyl-ized agent> trialkylsilyl-ized agent, excluding a halo silane, or the thing from which it hydrolyzes under an acid ambient atmosphere, and the trialkylsilyl-ized agent itself turns into a sililation reagent is used.

[0047] As such a trialkylsilyl-ized agent (it is also called a sililation reagent), it is following formula (i): [0048].

[Formula 13]

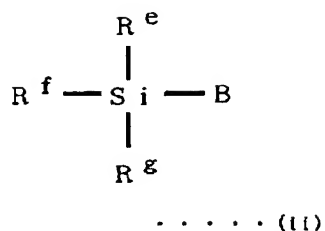


. . . . . (i)

[0049] (As for Ra, Rb, and Rc, a carbon number shows unsubstituted [ one or more ] or a permutation hydrocarbon group among a formula (i), and these may be mutually the same and may differ.) A shows a hydroxyl group or a hydrolysis nature machine. The compound expressed is desirable.

[0050] The radical hydrolyzed with the superfluous water taken for the hydrolysis nature machine A in this formula (i) to carry out hydrolysis condensation of said monomer is meant. As such a hydrolysis nature machine A Specifically For example, hydrogen, a sulfhydryl group, a halogen, a hydroxy group, A vinyl group, the amino group, a glycidyl group, a carboxyl group, unsubstituted or permutation hydrocarbon-group content oxy-radicals (example: an aralkyloxy radical, aryloxy group, etc.), the amino group, unsubstituted, permutation hydrocarbon-group content carbonyloxy group, or the following type (ii) : [0051]

[Formula 14]



[0052] (As for Re, Rf, and Rg, a carbon number shows unsubstituted [ one or more ] or a permutation hydrocarbon group among a formula (ii), and these may be mutually the same and may differ.) B shows ether oxygen and the amino group. The radical expressed is mentioned.

[0053] Specifically as such a trialkylsilyl-ized agent, the following compounds are mentioned. Namely, a trimethyl silanol, a methoxy trimethyl silane, 2-chloroethoxy trimethyl silane, A chloro methyl dimethylethoxy silane, an ethoxy TORIME chill silane, 2-propynyloxy trimethyl silane, a dimethylethoxy ethynyl silane, A 1-chloro methyl-2-chloroethoxy trimethyl silane, an allyloxy trimethyl silane, Ethoxy dimethylvinylsilane, an isopropanal PENOKISHI trimethyl silane, 3-chloropropyl trimethyl silane, allyloxy dimethylvinylsilane, 1-chloro methylethoxy dimethylvinylsilane, a tert-butoxy trimethyl silane, 1-methyl propyloxy trimethyl silane, an iso butoxy trimethyl silane, A butoxy trimethyl silane, 3-aminopropyldimethylmethoxysilane, A full furyloxy trimethyl silane, a trimethyl pentyloxy silane, An isopentyloxy trimethyl silane, 2, 4-dichloro phenyloxy trimethyl silane, A chloro MECHIRUJI methylphenoxy silane, 2-chloro phenoxy trimethyl silane, 4-nitro phenoxy trimethyl silane, a hydroxy phenoxy trimethyl silane, Dimethyl furfuryl oxy-vinylsilane, a 2-hydroxy phenoxy trimethyl silane, 1-chloro hexenyloxy trimethyl silane, a cyclohexyloxy trimethyl silane, A hexyloxy trimethyl silane, butyl-2-hydroxyethyl thiomethyl dimethylsilane, Dimethyl ethynyl - 2, 4, 5-trichlorophenoxy silane, 2, 4-dichloro phenoxy ethynyl dimethylsilane, Trimethylsilyl benzoate, benzyloxy chloro methyl dimethylsilane, 3-amino phenoxy dimethylvinylsilane, a dimethylethoxy-3-glycidoxy propyl silane, Dimethyl-2-[(2-ethoxy ethoxy) ethoxy] vinylsilane, A methoxy TORIPURO pill silane, dimethyl-3-methyl-4-chloro phenoxy vinylsilane, Dimethyl-2-methyl-4-chloro phenoxy vinylsilane, a chloro methyl dimethyl-2-phenylethoxy silane, A benzyl dimethylethoxy silane, dimethyl-2-piperidino ethoxy vinylsilane, 2-ethylhexyloxy trimethyl silane, an octyl trimethyl silane, Triethyl silyl benzoate, benzylidene-3-ethoxy dimethylsilyl propylamine, Diphenyl ethoxy methylsilane, a dodecyloxy trimethyl silane, Diphenyl ethoxy vinylsilane, an acetyl triphenyl silane, an ethoxy triphenyl silane, A triphenyl silanol, a trimethyl silanol, triethyl silanol, A TORIPURO pill silanol, a tributyl silanol, pentamethyldisiloxane, 1, 3-diethynyl - 1, 1, 3, and 3-tetramethyl disiloxane, N, an O-Bis (trimethylsilyl) trifluoro acetamide, 1, the 3-divinyls 1, 1, and 3, 3-tetramethyl disiloxane, A Bis (trimethylsilyl) uracil, a Bis (trimethylsilyl) thyrosin, 1, 3-Bis (acetoxymethyl) tetramethyl disiloxane, 1-(N and N-dimethylthiocarbamoyl thiomethyl)-1, 1 and 3, and 3-tetramethyl-3-vinyl disiloxane, 1, 3-Bis (3-chloropropyl) tetramethyl disiloxane, 1, 3-Bis (3-mercapto propyl) tetramethyl disiloxane, 1, 3-Bis(3-hydroxypropyl)-1, 1 and 3, 3-tetramethyl disiloxane, 1, 3-Bis (3-aminopropyl) tetramethyl disiloxane, 1, 3-Bis(2-aminoethyl aminomethyl)-1, 1 and 3, 3-tetramethyl disiloxane, 3-methyl piperidinomethyl pentamethyldisiloxane, 4-methyl piperidinomethyl pentamethyldisiloxane, Hexa ethyl disiloxane, 1, 3-dibutyl - 1, 1, 3, and 3-tetramethyl disiloxane, 1-(2-methyl piperidinomethyl)-1, 1 and 3, and 3-tetramethyl-3-vinyl disiloxane, 1-(3-methyl piperidinomethyl)-1, 1 and 3, and 3-tetramethyl-3-vinyl disiloxane, Pentamethyl-3-piperidino propyl disiloxane, 1, 3-Bis (3-acetoxy propyl) tetramethyl disiloxane, 1, 3-Bis[3-(N-methyl

carbamoyl OKISHIPUROPURU) tetramethyl disiloxane, 3-(4-methyl piperidino propyl) pentamethyldisiloxane, 3-(2-methyl piperidino propyl) pentamethyldisiloxane, 1, 3-diphenyl - 1, 1, 3, and 3-tetramethyl disiloxane, 1, 3-Bis(dioxy anil ethyl)-1, 1 and 3, 3-tetramethyl disiloxane, 1, 3-Bis(3-glycidoxy propyl)-1, 1 and 3, 3-tetramethyl disiloxane, Hexa propyl disiloxane, 1, 3-dimethyl - 1, 1, 3, and 3-tetra-phenyl disiloxane, The 1, 1, 3, and 3-tetra-phenyl -1, 3-divinyl siloxane, allyl compound dimethylsilane, Diethyl methylsilane, a triethyl silane, a butyldimethyl silane, Dimethyl phenylsilane, methylphenyl vinylsilane, a TORIPURO pill silane, Diphenyl methylsilane, a triphenyl silane, 1-piperidinomethyl - 1, 1, 3, and 3-tetramethyl-3-vinyl disiloxane, 1, 3-divinyl - 1, 1, 3, and 3-tetramethyl disilazane, pentamethyl piperidinomethyl disiloxane, 4-trimethylsiloxyphenyl trimethyl silane, hexa methyl disiloxane, 3-(3-methyl piperidino propyl) pentamethyldisiloxane, etc.

[0054] Among such trialkylsilyl-ized agents, hexa ethyl disiloxane and hexa methyl disiloxane are used preferably.

<Sulfhydryl group content poly silsesquioxane> Although sulfhydryl group content poly silsesquioxane is obtained with reaction \*\*\*\* in the non-trialkylsilyl-ized sulfhydryl group content poly silsesquioxane obtained as mentioned above and a trialkylsilyl-ized agent (end encapsulant), such a reaction is usually performed in the non-trialkylsilyl-ized sulfhydryl group content poly silsesquioxane solution obtained as mentioned above by adding a trialkylsilyl-ized agent.

[0055] This trialkylsilyl-ized agent (example: hexa methyl disiloxane) is usually used in an about 1.2 to 5-time amount to one end silanol group. moreover, the temperature as the above with such same trialkylsilyl-ized reaction -- namely, -- usually -- 30-95-degree C 20-100 degrees C are preferably carried out at 50-90 degrees C still more preferably. Moreover, in order to stop such a reaction, the methanol solution of a potassium hydroxide etc. is used.

[0056] Thus, the number average molecular weight of the obtained sulfhydryl group content poly silsesquioxane (namely, trialkylsilyl-ized sulfhydryl group content poly silsesquioxane by which the side-chain organic radical consisted of at least one or more sorts of radicals chosen from among an alkyl group, an alkenyl radical, an aralkyl radical, a permutation, or an unsubstituted phenyl group and a sulfhydryl group content radical expressed with the above-mentioned formula, and the principal chain end group was trialkylsilyl-ized) is 500-100,000. When the properties (a water resisting property, weatherability, water repellence, etc.) as silicone are deficient in this number average molecular weight at less than 500 and number average molecular weight is larger than 100,000, there is an inclination for the workability of the hydroxyl-group content poly silsesquioxane from which viscosity is too high, and it is hard coming to deal with it, and it is acquired to fall.

[0057] In [manufacture of hydroxyl-group content poly silsesquioxane] this invention, the sulfhydryl group content poly silsesquioxane expressed with the formula [II] obtained as mentioned above and alpha [ which is expressed with the following formulas [III] ] and beta-ethylene nature partial saturation radical content alcoholic compound are made to usually react to the bottom of existence of a catalyst (for a polymerization initiator to be included), a solvent, etc. (mel KAPUCHI rhe SHON), and hydroxyl-group content poly silsesquioxane is prepared.

[0058] The sulfhydryl group of sulfhydryl group content poly silsesquioxane is the reaction (mel KAPUCHI rhe SHON) added to the ethylene nature partial saturation radical of alpha and beta-ethylene nature partial saturation radical content alcoholic compound, and this reaction is a reaction which forms the so-called sulfide association (it is also called -S- and thioether

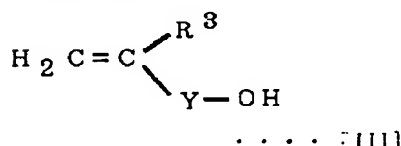
association).

[0059] [II]:-R1-X1-R2-SH .... [II]

The alkylene group of carbon numbers 1-10 is shown preferably. the alkylene group which R1 may have the substituent among the formula [II], and may contain O of a hetero atom, and S -- R2 The alkylene group or single bond of carbon numbers 1-10 is shown preferably. the alkylene group which may have the substituent and may contain O of a hetero atom, and S, or single bond -- X1 It is shown any of single bond, an ester bond, sulfide association, amide association, a urethane bond, an urea bond, a thio urethane bond, ether linkage, and carbonyl association they are, and single bond is shown preferably.

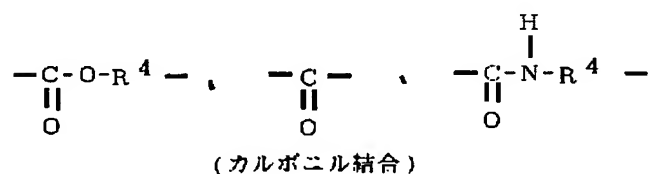
[III] : [0060]

[Formula 15]



[0061] R3 shows hydrogen or a methyl group among a formula [III], and Y is single bond and [0062].

[Formula 16]



[0063] A permutation or an unsubstituted phenylene group may be shown, R4 may show any of the radical which consists of any two or more sorts in an alkylene group, a cyclo alkylene group, phenylene groups, or these radicals (except for single bond) they are, and these radicals may have the substituent, and O of a hetero atom and S may be included.

[0064] As an alpha and beta-ethylene nature partial saturation radical content alcoholic compound Specifically For example, 2-hydroxyethyl methacrylate, 2-hydroxyethyl acrylate, 3-hydroxypropyl methacrylate, 3-hydroxypropyl acrylate, 4-hydroxy butyl methacrylate, 4-hydroxy butyl acrylate, Glycerol mono-methacrylate, 2-hydroxy-3-phenoxypropylacrylate, polyethylene glycol monomethacrylate (example: -- the BUREMMA PE series by Nippon Oil & Fats Co., Ltd. --) PE-90, PE-200, PE-350, and polypropylene glycol monomethacrylate (example: -- the BUREMMA PP series by Nippon Oil & Fats Co., Ltd. --) PP-1000, PE-500, PE-800, and polyethylene-glycol polypropylene glycol monomethacrylate (example: -- the BUREMMA PEP series by Nippon Oil & Fats Co., Ltd. --) 70PEP-370B, polyethylene-glycol polytetramethylene glycol mono-methacrylate (example: BUREMMA by Nippon Oil & Fats Co., Ltd. 55PET- 800), Polypropylene-glycol polytetramethylene glycol mono-methacrylate (example: BUREMMA NKH[ by Nippon Oil & Fats Co., Ltd. ]- 5050), Polypropylene-glycol monoacrylate (example: BUREMMA AP[ by Nippon Oil & Fats Co., Ltd. ]- 400), polyethylene-glycol monoacrylate (example: BUREMMA AE[ by Nippon Oil & Fats Co., Ltd. ]- 350), etc. are mentioned. Among such alpha and beta-ethylene nature partial saturation radical content alcoholic compounds, 2-hydroxyethyl methacrylate, 4-hydroxy acrylate, etc. are used preferably.



[0065] As a catalyst (a reaction initiator is included) used in the case of the reaction (mel KAPUCHI rhe SHON) of such alpha and beta-ethylene nature partial saturation radical content alcoholic compound and said sulfhydryl group content poly silsesquioxane, although a sulfuric acid, trifluoro boron, an azo system polymerization reaction initiator, a peroxide system polymerization reaction initiator, an amine, etc. are mentioned, in order to perform such a reaction on mild conditions, an azo system polymerization reaction initiator or a peroxide system polymerization reaction initiator is used preferably.

[0066] As an azo system polymerization initiator, specifically For example, 2 and 2'-azobis (isobutyl nitril), 2 and 2'-azobis (2, 4-dimethyl-4-methoxy valeronitrile), 2-cyano-2-propyl azo-formamide, dimethyl 2, 2'-azobis (2-methyl propionate), - azobis (2-hydroxymethyl propionitrile), and 2 and 2 '2, 2'-azobisiso butanoic acid dimethyl etc. is mentioned. As a peroxide system polymerization initiator Specifically For example, isobutyl peroxide, 2,4-dichlorobenzyl peroxide, Benzoyl peroxide, t-butyl peroxide, t-butyl KYUMIRU peroxide, t-butyl hydroperoxide, lauroyl peroxide, etc. are mentioned:

[0067] this invention -- setting -- these -- one sort -- or two or more sorts can be combined and it can use. Although there is especially no limit in the concentration of the catalyst used in case such a mel KAPUCHI rhe SHON reaction is performed, when the convenience of processing after a reaction, reservation of the mild conditions of a reaction, etc. are taken into consideration, as for the above-mentioned catalyst, it is desirable to usually use in 0.05 - 10% of the weight of an amount preferably 0.01 to 20% of the weight to lauroyl peroxide.

[0068] Although it changes with classes of catalyst etc. and is not generally determined, reaction temperature is usually 30-120 degrees C preferably 0-150 degrees C, when using a sulfuric acid or trifluoro boron.

[0069] When using an azo system polymerization reaction initiator or a peroxide system polymerization reaction initiator as a catalyst, it is not limited especially that what is necessary is just to be able to hold sufficient temperature for a polymerization reaction initiator to cleave with heat.

[0070] The rate of the sulfhydryl group which is a functional group in the system of reaction, and the hydroxyl group in alpha and beta-ethylene nature partial saturation radical content alcoholic compound When making alpha and beta-ethylene nature partial saturation radical content alcoholic compound add to a sulfhydryl group the mol of the alcoholic compound (alpha, beta-ethylene nature partial saturation radical content alcoholic compound) which has alpha and beta-ethylene nature partial saturation radical rather than a sulfhydryl group content, if there are more numbers Since alpha and beta-ethylene nature partial saturation radical content alcoholic compounds which became superfluous may carry out a polymerization after mel KAPUCHI rhe SHON reaction termination, As for a sulfhydryl group and alpha and beta-ethylene nature partial saturation radical content alcoholic compound, it is desirable to exist to one mol of sulfhydryl groups in the amount of about (example: one mol) 0.95-1.05 mols of alpha and beta-ethylene nature partial saturation radical content alcoholic compounds.

[0071] Although there will be no limit in the class to the system of reaction as a reaction solvent if it is inactive, specifically, ether system solvents, such as ketone solvent; tetrahydro furans, such as ester solvent; acetones, such as hydrocarbon system solvent; ethyl acetate, such as benzene, toluene, a xylene, and a cyclohexane, butyl acetate, and amyl acetate, a methyl ethyl ketone, methyl isobutyl ketone, and a cyclohexanone, and 1,4-dioxane, etc. are mentioned as such a solvent.

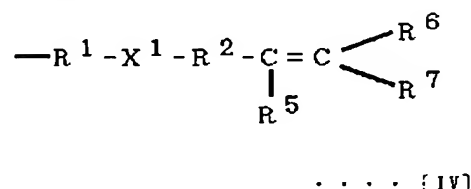
In <2nd manufacturing method of hydroxyl-group content poly silsesquioxane> this invention At

least one or more sorts of radicals as which a side-chain organic radical is chosen from from in hydroxyl-group content poly silsesquioxane among an alkyl group, an alkenyl radical, an aralkyl radical, a permutation, or an unsubstituted phenyl group, The ethylene nature partial saturation radical content poly silsesquioxane whose number average molecular weight it consists of an ethylene nature partial saturation radical content radical expressed with the following type [IV], the principal chain end group is trialkylsilyl-ized, and is 500-100000, You may manufacture by making the sulfhydryl group content alcoholic compound expressed with the following formula [V] react (the 2nd approach).

[0072] The above-mentioned ethylene nature partial saturation radical content polyorganosiloxane has the ethylene nature partial saturation radical expressed with the following type [IV].

[0073]

[Formula 17]



[0074] the alkylene group which R1 may have the substituent among the formula [IV], and may contain O of a hetero atom, and S --- the alkylene group of carbon numbers 1-10 is shown preferably.

[0075] X1 shows any of single bond, an ester bond, sulfide association, amide association, a urethane bond, an urea bond, a thio urethane bond, ether linkage, and carbonyl association they are, and shows an ester bond preferably.

[0076] R2 shows the alkylene group or single bond which may have the substituent and may contain O of a hetero atom, and S, and shows the alkylene group of carbon numbers 1-10 preferably.

[0077] R5 shows hydrogen or the alkyl group of carbon numbers 1-3, R6 and R7 may show any of the radical which consists of any two or more sorts in hydrogen, an alkyl group, a cycloalkyl radical, phenyl groups, or these radicals they are independently, respectively, and these radicals may have the substituent, and O of a hetero atom and S may be included. Among [ both ] such R6 and R7, hydrogen is desirable.

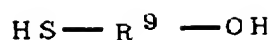
[0078] Among such ethylene nature partial saturation radical content poly silsesquioxane [IV], the vinyl group content poly silsesquioxane indicated by Japanese Patent Application No. No. 251196 [ six to ] is used preferably.

[0079] 50-99.9-mol% of a side-chain organic radical is a methyl group, it is the organic radical on which 0.1-25-mol % has a vinyl group or a vinyl group as a substituent, and the remainder is a two or more carbon atomic numbers alkyl group, a permutation, or an unsubstituted phenyl group, number average molecular weight is 500-100000, and this vinyl group content poly silsesquioxane is poly silsesquioxane by which the end is trialkylsilyl-ized with the silylation reagent.

[0080] A sulfhydryl group content alcoholic compound is expressed with the following type [V].

[V] : [0081]

[Formula 18]



. . . . [V]

[0082] Among a formula [V], R<sup>9</sup> shows an alkylene group, an arylene radical, and a cycloalkylene group, and shows the alkylene group of 2-5 preferably to carbon numbers 1-10 and a pan. If it is the mercaptan which has a hydroxyl group as a sulfhydryl group content alcoholic compound (hydroxyl-group content mercaptan) [V] expressed with a formula [V], there will be especially no limit in the structure, and specifically, a mercapto methanol, mercaptoethanol, mercapto propanol, a mercapto butanol, a mercapto phenol, a mercapto cyclohexanol, etc. are mentioned.

[0083] In addition, the mel KAPUCHI rhe SHON reaction of such vinyl group content poly silsesquioxane and a hydroxyl-group content mercaptan is carried out under the same condition as the mel KAPUCHI rhe SHON reaction of said sulfhydryl group content poly silsesquioxane and alpha and beta-ethylene nature partial saturation radical content alcoholic compound.

[0084] As mentioned above, the hydroxyl-group content poly silsesquioxane obtained by the 1st or 2nd manufacture approach which was mentioned above can be used as a modifier for various resin, such as acrylic resin which has a hydroxyl group and the functional groups (example: an isocyanate radical, an acid anhydride, an epoxy group, sulfonic-acid halide, etc.) which can react, polyester system resin, polyamide system resin, and phenol system resin, and various extensive solvents which were mentioned above can be used for it in that case.

[0085]

[Effect of the Invention] It is a new reactivity polymer containing a hydroxyl group, and the hydroxyl-group content poly silsesquioxane concerning this invention is excellent in the solubility to the solvent of an extensive class, can give properties which were excellent in polyorganosiloxane, such as low friction nature, a water resisting property, weatherability, water repellence, and oil repellency, to various resin by adding to various resin, and is useful as a coating modifier, a fiber modifier, an industrial resin additive, etc.

[0086]

[Example] Hereafter, although this invention is explained still more concretely based on an example, this invention is not restricted at all by these examples.

[0087]

[The synthetic example 1]

3-mercapto propyltrimethoxysilane 7.76g (39.5mmol), methyl triethoxysilane 77.4g (434mmol), phenyltrimethoxysilane 2.42g (12.2mmol), and 26.3g (1460mmol) of pure water were taught to the 300 cc flask furnished with a <composition of poly silsesquioxane which has sulfhydryl group> thermometer, churning equipment, nitrogen installation tubing, and a reflux cooling pipe, and the temperature of a solution was kept at 5 degrees C, agitating under a nitrogen air current. After 5g of 10% of hydrochloric-acid water solutions was dropped over 30 minutes, agitating, solution temperature was maintained at 10 degrees C for 1 hour. Next, after raising the temperature of a solution to 70 degrees C and making it react for 3 hours, 19.1g hexa ethyl disiloxane (77.5mmol) was added, and churning was continued at 70 more degrees C for 3 hours. After lowering solution temperature to 40 degrees C and adding 5.5g of methanol solution of 5% of potassium hydroxide, it was left at the room temperature for 12 hours. The lower layer part was extracted, after adding 80g butyl acetate, after condensing under reduced pressure of 40 degrees C and 200mmHg and making a 80g liquid distill off, agitating, 170g of butyl acetate was

further added in ordinary pressure, and churning was performed for 1 hour. After filtering the obtained solution, it condensed under reduced pressure further and the 38.9g transparent and colorless and \*\*\*\*\* liquid was obtained. It was 3300 when the number average molecular weight of this obtained liquid polymer A was measured by GPC.

[0088] An IR spectrum and when Raman spectrum measurement was carried out, the absorption based on a sulfhydryl group appeared in the  $2560\text{cm}^{-1}$  neighborhood. Let the obtained polymer be "Polymer A."

[0089]

[Example 1]

The poly silsesquioxane (polymer A) which has the sulfhydryl group obtained in the 40.0g synthetic example 1, 5.48g 2-hydroxyethyl methacrylate, 80g toluene, and 0.68g lauroyl peroxide were taught, solution temperature was kept at 50 degrees C, agitating under a nitrogen air current, and it was made to react to the 200 cc flask furnished with a <composition of poly silsesquioxane which has hydroxyl group> thermometer, churning equipment, nitrogen installation tubing, and a reflux cooling pipe for 1 hour. Furthermore the temperature up was carried out, it continued at 60 degrees C and churning was continued at 70 degrees C for 2 hours for 1 hour. Cooled after reaction termination, distilled off the solvent under reduced pressure, it was made to dry under reduced pressure further for 8 hours, and 45.1g (polymer B) of \*\*\*\*\* transparent and colorless liquids was obtained. It was 3500 when the number average molecular weight of this thing was measured by GPC. It was checked that the absorption based on double association of the methacrylic radical of the  $1640\text{cm}^{-1}$  neighborhood had disappeared from the IR spectrum. Let the obtained polymer be "Polymer B."

[0090] When the amount of hydroxyl groups in this the "polymer B" was measured by  $^1\text{H-NMR}$ , it was 8% per molecule and in an average.

[0091]

[Example 2]

In the <composition of poly silsesquioxane which has hydroxyl group> example 1, 45.8g (polymer C) of viscous liquids was obtained like the example 1 instead of 2-hydroxyethyl methacrylate except having used 6.07g 2-hydroxy butyl acrylate. It was 3,400 when the number average molecular weight of this polymer was measured by GPC. It was checked that the absorption based on double association of the methacrylic radical of the  $1640\text{cm}^{-1}$  neighborhood had disappeared from the IR spectrum. Let the obtained polymer be "Polymer C."

[0092] When the hydroxyl-group content in this the "polymer C" was measured by  $^1\text{H-NMR}$ , it was 8% on the average per molecule.

[0093]

[Example 3]

3-methacryloxypropyltrimethoxysilane 9.8g (39.5mmol), methyl triethoxysilane 77.4g (434mmol), phenyltrimethoxysilane 2.42g (12.2mmol), and 26.3g (1460mmol) of pure water were taught to the 300 cc flask furnished with a <composition of poly silsesquioxane which has hydroxyl group> thermometer, churning equipment, nitrogen installation tubing, and a reflux cooling pipe, and the temperature of a solution was kept at 5 degrees C, agitating under a nitrogen air current. After 5g of 10% of hydrochloric-acid water solutions was dropped over 30 minutes, agitating, solution temperature was maintained at 10 degrees C for 1 hour. Next, after raising the temperature of a solution to 70 degrees C and making it react for 3 hours, 19.1g hexa ethyl disiloxane (77.5mmol) was added, and churning was continued at 70 more degrees C for 3 hours. After lowering solution temperature to 40 degrees C and adding 5.5g of methanol solution of 5% of potassium

hydroxide; it was left at the room temperature for 12 hours. The lower layer part was extracted, after adding 80g butyl acetate, after condensing under reduced pressure of 40 degrees C and 200mmHg and making a 80g liquid distill off, agitating, 170g of butyl acetate was further added in ordinary pressure, and churning was performed for 1 hour. After filtering the obtained solution, it condensed under reduced pressure further and the 38.0g transparent and colorless and \*\*\*\*\* liquid was obtained. It was 3200 when the number average molecular weight of this liquid (polymer D-1) was measured by GPC. the result of IR-spectrum measurement of this polymer -- since -- the absorption based on double association of an methacrylic radical appeared in the 1640cm<sup>-1</sup> neighborhood. Let the obtained polymer be "a polymer D-1."

[0094] The 38.0g above-mentioned "polymer D-1", 3.73g mercaptoethanol, 0.78g lauroyl peroxide, and 41.7g toluene were taught, solution temperature was kept at 50 degrees C, agitating under a nitrogen air current, and it was made to react to the 200 cc flask which furthermore attached a thermometer, churning equipment, nitrogen installation tubing, and a reflux cooling pipe for 1 hour. Furthermore the temperature up was carried out, it continued at 60 degrees C and churning was continued at 70 degrees C for 1 hour for 1 hour. It cooled after reaction termination and the solvent was distilled off under reduced pressure, further, it was made to dry under reduced pressure for 8 hours, and the 41.1g \*\*\*\*\* transparent and colorless liquid (polymer D-2) was obtained. It was 3300 when the number average molecular weight of this polymer was measured by GPC. It was checked that the absorption based on double association of the methacrylic radical of the 1640cm<sup>-1</sup> neighborhood had disappeared from the IR spectrum, and the absorption based on the hydroxyl group of the 3500cm<sup>-1</sup> neighborhood appeared. Let the obtained polymer be "a polymer D-2."

[0095] When the hydroxyl-group content of this the "polymer D-2" was measured by 1 H-NMR, it was 8% on the average per molecule.

[0096]

[The example 1 of a trial]

33.7g 2-hydroxyethyl methacrylate, 17.3g methyl methacrylate, 49.1g n-butyl methacrylate, 15.9g 2-ethylhexyl acrylate, a 2.18g acrylic acid, and 2.44g dodecyl mercaptan were added to the 300 cc flask furnished with a <evaluation of composition [ of acrylic polyol resin ], and water repellence> thermometer, churning equipment, nitrogen installation tubing, and a reflux cooling pipe, and it agitated for 30 minutes under the nitrogen air current. Thus, the prepared solution is called "a mixed monomer."

[0097] A 26.6g mixed monomer and 55.0g butyl acetate were added to the 300 cc flask furnished with a thermometer, churning equipment, nitrogen installation tubing, and a reflux cooling pipe, and it agitated for 30 minutes under the room temperature nitrogen air current. Subsequently, after carrying out the temperature up and keeping at 80 degrees C for 30 minutes, having added 12.4g of butyl-acetate solutions of 7.9% of the weight of 2 and 2'-azobisiso butanoic acid dimethyl in this flask, and agitating under a nitrogen air current, the 106 moreg "mixed monomer" was added over 3 hours. 6.4g of butyl-acetate solutions of 7.9% of the weight of 2 and 2'-azobisiso butanoic acid dimethyl was again added in this flask, and the reaction was continued at 90 degrees C for 3 hours. Subsequently, after cooling flask contents to a room temperature, the 195g transparent and colorless solution was obtained. The weight average molecular weight of this solution (polymer) was 25000. Thus, the obtained polymer is called "acrylic polyol."

[0098] the poly silsesquioxane (Polymers B and C, D-2) which has the hydroxyl group obtained in the examples 1-3 by this acrylic polyol 55 weight section -- respectively -- 0.1 and 0. -- 5

and 1.0 -- and 3.0 weight sections addition was carried out, the polyfunctional aliphatic series isocyanate compound (Sumi Joule N-3500, Sumitomo Bayer Urethane manufacture) 12 weight section and the xylene 15 weight section were added, it mixed to homogeneity, and the coating constituent was prepared.

[0099] When these coating constituents were applied to the thickness of 50 microns on the glass substrate, the smooth paint film as which crawling is not regarded at all visually was obtained, and these paint films were hardened at 80 degrees C for 1 hour. When the contact angle (degree) with the water of the obtained hardening paint film was measured, the contact angle with the water of the paint film which added Polymer B, Polymer C, and the polymer D-2 was as in Table 1. moreover, the contact angle of the water in a paint film front face -- consonance -- it measured using contact angle meter CA-DT made from Interface Science, and A mold.

[0100]

[The example 1 of a comparison] In the example 1 of a trial, although the paint film was created like the example 1 of a trial instead of Polymers B and C and D-2 except having added piece end carbinol denaturation poly dimethylsiloxane and X-22-170B (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. make) (polymer E), crawling had occurred in the obtained paint film.

[0101] A contact angle with the water of a paint film is shown in Table 1.

[0102]

[Table 1]

表 1 (塗膜の水に対する接触角)

ポリマーの添加量 (重量部)	水の接触角 [°]			
	ポリマー B	ポリマー C	ポリマー D	ポリマー E
0.1	102	102	102	91
0.5	102	103	103	91
1.0	103	103	103	92
3.0	103	104	103	94

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-176321

(43)公開日 平成9年(1997)7月8日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 77/38	NUF		C 0 8 G 77/38	NUF
// C 0 8 G 85/00	NVA		85/00	NVA

審査請求 未請求 請求項の数4 OL (全 14 頁)

(21)出願番号 特願平7-337572

(22)出願日 平成7年(1995)12月25日

(71)出願人 000002004

昭和電工株式会社

東京都港区芝大門1丁目13番9号

(72)発明者 植 田 みゆき

千葉県千葉市緑区大野台1-1-1 昭和

電工株式会社総合研究所内

(72)発明者 杉 崎 郁 夫

千葉県千葉市緑区大野台1-1-1 昭和

電工株式会社総合研究所内

(72)発明者 魚 谷 信 夫

千葉県千葉市緑区大野台1-1-1 昭和

電工株式会社総合研究所内

(74)代理人 弁理士 鈴木 俊一郎

(54)【発明の名称】 水酸基含有ポリシルセスキオキサンおよびその製造方法並びに樹脂変性剤

(57)【要約】

【解決手段】側鎖有機基が、アルキル基、アルケニル基、アラルキル基、置換もしくは非置換フェニル基のうちから選ばれる少なくとも1種以上の基と、特定の式で表わされる水酸基含有基とからなり、主鎖末端基がトリアルキルシリル化されており、数平均分子量が500~100000である水酸基含有ポリシルセスキオキサン系重合体およびその製造方法並びに樹脂変性剤。

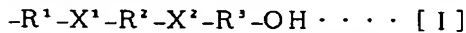
【効果】広汎な種類の溶剤への溶解性に優れ、各種樹脂に添加することにより低摩擦性、撥水性、撥油性などポリオルガノシロキサンの優れた特性を各種樹脂に付与できる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】(i)側鎖有機基が、アルキル基、アルケニル基、アラルキル基、置換もしくは非置換フェニル基のうちから選ばれる少なくとも1種以上の基と、下記式

[I] で表わされる水酸基含有基とからなり、

(ii)主鎖末端基がトリアルキルシリル化されており、  
(iii)数平均分子量が500～100000であることを特徴とする水酸基含有ポリシルセスキオキサン：



〔式[I]中、R<sup>1</sup>は、置換基を有していてもよく、またヘテロ原子のO、Sを含んでいてもよいアルキレン基を示し、

X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>は、それぞれ独立に、単結合、エステル結合、スルフィド結合、アミド結合、ウレタン結合、尿素結合、チオウレタン結合、エーテル結合、カルボニル結合の何れかを示し、

R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>は、それぞれ独立に、単結合、アルキレン基、シクロアルキレン基、フェニレン基、またはこれらの基（単結合を除く）のうちの何れか2種以上からなる基の何れかを示し、これらの基は、置換基を有していてもよく、またヘテロ原子のO、Sを含んでいてもよい。〕

【請求項2】側鎖有機基が、アルキル基、アルケニル基、アラルキル基、置換もしくは非置換フェニル基のうちから選ばれる少なくとも1種以上の基と、下記式[I]で表わされるメルカプト基含有基とからなり、主鎖末端基が、トリアルキルシリル化されており、数平均分子量が500～100000であるメルカプト基含有ポリシルセスキオキサンと、

下記式[III]で表わされるα、β-エチレン性不飽和基含有アルコール性化合物と、を反応させることを特徴とする水酸基含有ポリシルセスキオキサンの製造方法：

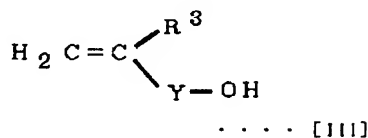


〔式[II]中、R<sup>1</sup>は、置換基を有していてもよく、またヘテロ原子のO、Sを含んでいてもよいアルキレン基を示し、

R<sup>2</sup>は、置換基を有していてもよく、またヘテロ原子のO、Sを含んでいてもよいアルキレン基または単結合を示し、

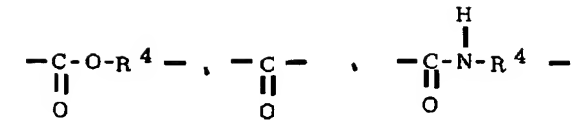
X<sup>1</sup>は、単結合、エステル結合、スルフィド結合、アミド結合、ウレタン結合、尿素結合、チオウレタン結合、エーテル結合、カルボニル結合の何れかを示す。〕

〔化1〕



〔式[III]中、R<sup>3</sup>は、水素またはメチル基を示し、Yは、単結合、

〔化2〕



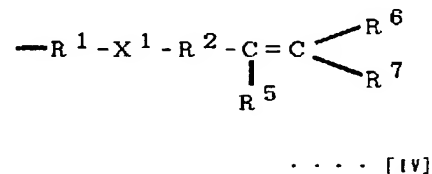
、置換あるいは非置換フェニレン基を示し、R<sup>4</sup>は、アルキレン基、シクロアルキレン基、フェニレン基、またはこれらの基（単結合を除く）のうちの何れか2種以上からなる基の何れかを示し、これらの基は、置換基を有していてもよく、またヘテロ原子のO、Sを含んでいてもよい。〕

【請求項3】側鎖有機基が、アルキル基、アルケニル基、アラルキル基、置換もしくは非置換フェニル基のうちから選ばれる少なくとも1種以上の基と、下記式[IV]で表わされるエチレン性不飽和基含有基とからなり、

主鎖末端基がトリアルキルシリル化されており、数平均分子量が500～100000であるエチレン性不飽和基含有ポリシルセスキオキサンと、

下記式[V]で表わされるメルカプト基含有アルコール性化合物と、を反応させることを特徴とする水酸基含有ポリシルセスキオキサンの製造方法：

〔化3〕



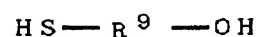
〔式[IV]中、R<sup>1</sup>は、置換基を有していてもよく、またヘテロ原子のO、Sを含んでいてもよいアルキレン基を示し、

X<sup>1</sup>は、単結合、エステル結合、スルフィド結合、アミド結合、ウレタン結合、尿素結合、チオウレタン結合、エーテル結合、カルボニル結合の何れかを示し、

R<sup>2</sup>は、置換基を有していてもよく、またヘテロ原子のO、Sを含んでいてもよいアルキレン基または単結合を示し、

R<sup>3</sup>は、水素またはアルキル基を示し、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>は、それぞれ独立に、水素、アルキル基、シクロアルキル基、フェニル基、またはこれらの基のうちの何れか2種以上からなる基の何れかを示し、これらの基は、置換基を有していてもよく、またヘテロ原子のO、Sを含んでいてもよい。〕

〔化4〕



⋯⋯ [V]

〔式[V]中、R<sup>9</sup>は、アルキレン基、アリーレン基、シクロアルキレン基のうちの何れかを示す。〕

【請求項4】請求項1に記載の水酸基含有ポリシルセス



キオキサンからなる樹脂変性剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の技術分野】本発明は水酸基含有ポリシルセスキオキサンおよびその製造方法並びに樹脂変性剤に関し、さらに詳しくは、ポリマー変性材料あるいは添加材料として好適な、側鎖に水酸基を有するポリシルセスキオキサン構造を主たる構造単位とするポリシルセスキオキサン（ポリオルガノシロキサン）およびその製造方法並びに該重合体からなる樹脂変性剤に関する。

【0002】

【従来の技術】ポリオルガノシロキサンは、耐水性、耐候性、撥水性等に優れているため、従来より、反応性基を有するポリオルガノシロキサンを各種樹脂用変性剤として使用することにより、このポリオルガノシロキサンの特性が付与された樹脂（組成物）を得ることが試みられている。

【0003】たとえば特開昭63-161013号公報には、イソシアネート基含有変性ポリオルガノシロキサンを、このポリオルガノシロキサン中のイソシアネート基と反応する活性水素を含有する樹脂用の変性剤として使用することにより、樹脂に低摩擦性、撥水性、撥油性等の特性を付与できる旨記載され、また主鎖末端に水酸基を有する変性ポリオルガノシロキサンが記載されている。

【0004】また特開平5-320578号公報には、イソシアネート基を有するポリオルガノシロキサンを含有する塗料組成物を用いることにより、耐汚染性、耐薬品性が向上した塗膜が得られる旨記載されている。

【0005】しかしながらこれら公報に記載のポリオルガノシロキサンは、何れもポリジメチルシロキサンを主骨格とするポリマーである。このようなポリジメチルシロキサン主骨格のポリオルガノシロキサンでは、溶剤への溶解性が低く、ヘキサン、クロロホルム等の限られた溶剤にしか溶解しない。

【0006】従って、前記のイソシアネート基などを有するポリオルガノシロキサンを、種々の溶剤が配合されている改質すべき一般的な樹脂組成物に混合しようにも、多くの場合、溶剤系に均一に分散させることが難しく、たとえ塗料に前記のイソシアネート基を有するポリオルガノシロキサンを添加したとしても、溶液が相分離してしまい、得られた塗膜には“はじき”が発生し、広汎な種類の塗料に対して添加剤として使用することができないという問題点があった。またポリジメチルシロキサン骨格のポリオルガノシロキサンでは、溶剤への溶解性が低いために、極く少量でしか各種樹脂に添加することができず、そのため低摩擦性、撥水性、撥油性等の特性が付与された樹脂（組成物）を得ることが難しいという問題点があった。

【0007】このような問題点を解決すべく鋭意研究し

たところ、側鎖に特定の基を介して結合した水酸基を有する特定のポリシルセスキオキサンでは、驚くべきことに、溶剤への溶解性に優れ、例えば樹脂用変性剤等として、任意量で各種樹脂に添加することができ、そのため摩擦性、撥水性、撥油性等の特性が付与された樹脂（組成物）を得ることができることなどを見出して本発明を完成するに至った。

【0008】なお、本願出願人は、特開平6-306173号公報において、側鎖基のうち、50～99モル%がメチル基、1～40モル%が架橋性反応基または架橋性反応基を置換基として有する有機基、残部が炭素数2～6個のアルキル基、OH基、アルコキシ基であるポリシルセスキオキサン構造を主たる構造単位とするポリオルガノシロキサンであって、Mnが500～100、000であり、側鎖及び末端のOH基およびアルコキシ基が合計で1分子当たり4～8個である反応性ポリオルガノシロキサンを提案した。

【0009】また、本願出願人は、特願平5-66396号において、末端基がOH基またはアルコキシ基であり、側鎖有機基の50～99、9モル%がメチル基であり、0、1～40モル%が架橋性反応基または架橋性反応基を置換基として有する有機基であり、残部が炭素原子数2以上のアルキル基、置換または非置換フェニル基、OH基またはアルコキシ基であるポリシルセスキオキサンを、このポリシルセスキオキサン中に含まれるOH基および/またはアルコキシ基が、合計でこのポリシルセスキオキサン1分子当たり2個以下となるようにトリメチルシリル化してなる架橋性反応基を有するポリシルセスキオキサンを提案した。

【0010】しかしながら、これらのポリオルガノシロキサンにおいても、広範な溶剤への溶解性が十分に高くなく、少量でしか各種樹脂に添加することができず、そのためこれらのポリオルガノシロキサンを、例えば、樹脂用変性剤として用いて、低摩擦性、撥水性、撥油性等の特性が付与された樹脂（組成物）を得ることは難しいという問題点があった。

【0011】

【発明の目的】本発明は、上述したような従来技術に伴う問題点を解決することを目的とするものであって、広汎な種類の溶剤への溶解性に優れ、各種樹脂に添加することにより低摩擦性、撥水性、撥油性などポリオルガノシロキサンの優れた特性を各種樹脂に付与できるような水酸基含有ポリシルセスキオキサンを提供することを目的としている。

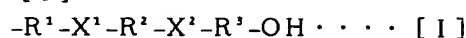
【0012】

【発明の概要】本発明に係る水酸基含有ポリシルセスキオキサンは、(i)側鎖有機基が、アルキル基、アルケニル基、アラルキル基、置換もしくは非置換フェニル基のうちから選ばれる少なくとも1種以上の基と、下記式

〔I〕で表わされる水酸基含有基とからなり、(ii)主鎖

末端基がトリアルキルシリル化されており、(iii)数平均分子量が500~100000であることを特徴としている。

[I]:



{式[I]中、R<sup>1</sup>は、置換基を有していてもよく、またヘテロ原子のO、Sをそれぞれエーテル結合、チオエーテル結合として含んでいてもよいアルキレン基(例: -C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-S-CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)-)を示し、X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>は、それぞれ独立に、単結合、エステル結合、スルフィド結合、アミド結合、ウレタン結合、尿素結合、チオウレタン結合、エーテル結合、カルボニル結合の何れかを示し、好ましくは、それぞれ独立に、単結合以外の基を示し、さらに好ましくはそれぞれ独立にチオエーテル結合またはエステル結合を示し、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>は、それぞれ独立に、単結合、アルキレン基、シクロアルキレン基、フェニレン基、またはこれらの基(単結合を除く)のうちの何れか2種以上からなる基の何れかを示し、好ましくは単結合以外の基を示し、これらの基は、置換基を有していてもよく、またヘテロ原子のO、Sを含んでいてもよい。}

本発明に係る水酸基含有ポリシルセスキオキサンの製造方法では、側鎖有機基が、アルキル基、アルケニル基、アラルキル基、置換もしくは非置換フェニル基のうちから選ばれる少なくとも1種以上の基と、下記式[II]で表わされるメルカプト基含有基とからなり、主鎖末端基が、トリアルキルシリル化されており、数平均分子量が500~100000であるメルカプト基含有ポリシルセスキオキサンと、下記式[III]で表わされるα、β-エチレン性不飽和基含有アルコール性化合物と、を反応させることを特徴としている。

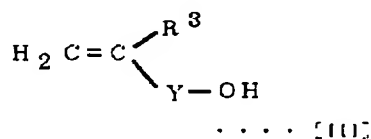
[II]:



{式[II]中、R<sup>1</sup>は、置換基を有していてもよく、またヘテロ原子のO、Sを含んでいてもよいアルキレン基を示し、R<sup>2</sup>は、置換基を有していてもよく、またヘテロ原子のO、Sを含んでいてもよいアルキレン基または単結合を示し、X<sup>1</sup>は、単結合、エステル結合、スルフィド結合、アミド結合、ウレタン結合、尿素結合、チオウレタン結合、エーテル結合、カルボニル結合の何れかを示す。}[III]:

[0013]

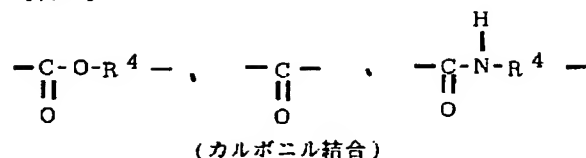
[化5]



[0014] {式[III]中、R<sup>3</sup>は、水素またはメチル基を示し、Yは、単結合、

[0015]

[化6]

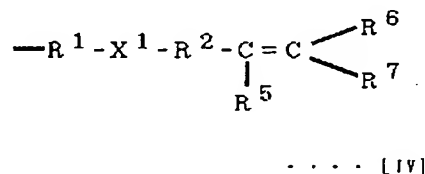


[0016]、置換あるいは非置換フェニレン基を示し、R<sup>4</sup>は、アルキレン基、シクロアルキレン基、フェニレン基、またはこれらの基(単結合を除く)のうちの何れか2種以上からなる基の何れかを示し、これらの基は、置換基を有していてもよく、またヘテロ原子のO、Sを含んでいてもよい。}

本発明に係る水酸基含有ポリシルセスキオキサンの製造方法では、側鎖有機基が、アルキル基、アルケニル基、アラルキル基、置換もしくは非置換フェニル基のうちから選ばれる少なくとも1種以上の基と、下記式[IV]で表わされるエチレン性不飽和基含有基とからなり、主鎖末端基がトリアルキルシリル化されており、数平均分子量が500~100000であるエチレン性不飽和基含有ポリシルセスキオキサンと、下記式[V]で表わされるメルカプト基含有アルコール性化合物と、を反応させることを特徴としている。

[0017]

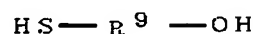
[化7]



[0018] {式[IV]中、R<sup>1</sup>は、置換基を有していてもよく、またヘテロ原子のO、Sを含んでいてもよいアルキレン基を示し、X<sup>1</sup>は、単結合、エステル結合、スルフィド結合、アミド結合、ウレタン結合、尿素結合、チオウレタン結合、エーテル結合、カルボニル結合の何れかを示し、R<sup>2</sup>は、置換基を有していてもよく、またヘテロ原子のO、Sを含んでいてもよいアルキレン基または単結合を示し、R<sup>3</sup>は、水素またはアルキル基を示し、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>は、それぞれ独立に、水素、アルキル基、シクロアルキル基、フェニル基、またはこれらの基のうちの何れか2種以上からなる基の何れかを示し、これらの基は、置換基を有していてもよく、またヘテロ原子のO、Sを含んでいてもよい。}

[0019]

[化8]



... [V]

【0020】〔式〔v〕中、 $R^3$ は、アルキレン基、アリーレン基、シクロアルキレン基を示す。〕

本発明に係る樹脂変性剤は、上記記載の水酸基含有ポリシルセスキオキサンからなっている。

【0021】本発明に係る上記水酸基含有ポリシルセスキオキサンは、水酸基と反応しうる官能基（例：イソシアネート基、酸無水物、エポキシ基、スルホン酸ハライド等）を有するアクリル系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、フェノール系樹脂など種々の樹脂用の改質剤として該樹脂100重量部に対して、0.001～50重量部程度の量で用いることができ、その際には、このような官能基に対して不活性の広汎な各種溶剤を用いることができる。

【0022】本発明に係る水酸基含有ポリシルセスキオキサンは、広汎な種類の溶剤への溶解性に優れ、各種樹脂に添加することにより低摩擦性、撥水性、撥油性などポリオルガノシロキサンの優れた特性を各種樹脂に付与できる。

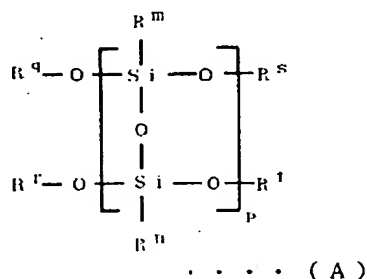
【0023】

〔発明の具体的説明〕以下、本発明に係る水酸基含有ポリシルセスキオキサンおよびその製造方法について具体的に説明する。

【0024】〔水酸基含有ポリシルセスキオキサン〕本発明に係る水酸基含有ポリシルセスキオキサンは、例えば、下記式(A)で表わされる構造を有しており、式中、 $R^a$ 、 $R^b$ は、側鎖有機基であり、 $-O-R^a$ 、 $-O-R^b$ 、 $-O-R^c$ 、 $-O-R^d$ は、主鎖の末端基であり、 $p$ は繰り返す単位である。

【0025】

〔化9〕

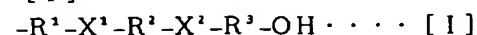


【0026】本発明に係る水酸基含有ポリシルセスキオキサンでは、この(ii)主鎖末端基（式(A)では、 $-O-R^a$ 、 $-O-R^b$ 、 $-O-R^c$ 、 $-O-R^d$ ）がトリアルキルシリル化され、トリアルキルシリルオキシ基（ $-O-SiR^1R^2R^3$ ： $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ は、互いに同一または相異なるアルキル基を示す。）となっている。

【0027】また、(i)側鎖有機基（式(A)では、 $R^a$ 、 $R^b$ ）は、水酸基含有ポリシルセスキオキサン中に複数個存在しており、これらの側鎖有機基には、それぞれアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、置換もしくは非置換フェニル基のうちから選ばれるもの(a)と、下記

式〔I〕で表わされる水酸基含有基からなるもの(b)との両者(a)(b)が存在している。このような水酸基含有基〔I〕は、該水酸基含有ポリシルセスキオキサン中に、全側鎖有機基中、通常、0.01～100%、好ましくは1～20%の量で存在していることが好ましい。

〔I〕：



式〔I〕中、 $R^1$ は、炭素数1～10程度のアリレン基を示し、このアリレン基は、置換基を有していてもよく、またヘテロ原子のO、Sをそれぞれエーテル結合、チオエーテル結合として含んでいてもよく、例えば、炭素数1～10程度の鎖状、分岐、環状等のアリレン基、チオエーテル結合含有アリレン基〔例：「 $-C_6H_4-S-CH_2CH(CH_3)-$ 」などのようにチオエーテル結合を介して2個のアリレン鎖「 $-C_6H_4-$ 」と「 $-CH_2CH(CH_3)-$ 」とが結合しているもの〕、エーテル結合含有アリレン基〔例：「 $-C_6H_4-O-CH_2CH(CH_3)-$ 」などのようにエーテル結合を介して2個のアリレン鎖が結合しているもの〕等が挙げられ、好ましくは炭素数が2～8程度の鎖状または分岐状アリレン基が挙げられる。

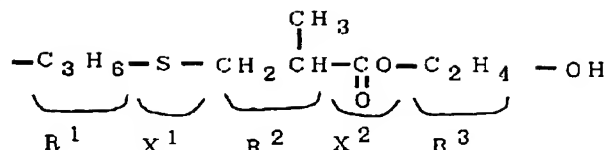
【0028】 $R^1$ 、 $R^2$ は、それぞれ独立に、単結合、アリレン基、シクロアリレン基、フェニレン基、またはこれらの基（単結合を除く）のうちの何れか2種以上からなる基（例：芳香族炭化水素基含有アリレン基、シクロアリレン基含有鎖状アリレン基）の何れかを示し、置換基を有していてもよく、またヘテロ原子のO、Sを含んでいてもよい。このような $R^1$ 、 $R^2$ のうちでは、共に単結合以外の基であることが好ましく、さらには、両者がそれぞれ独立に炭素数1～10程度のアリレン基、芳香族炭化水素基含有アリレン基のうちから選択されることが好ましい。

【0029】 $X^1$ 、 $X^2$ は、それぞれ独立に、単結合、エステル結合、スルフィド結合、アミド結合、ウレタン結合、尿素結合、チオウレタン結合、エーテル結合、カルボニル結合「 $-C(O)-$ 」の何れかを示し、好ましくは共に、単結合以外の基を示し、さらに好ましくは、それぞれ独立にチオエーテル結合（ $-S-$ 、スルフィド結合ともいう）、エステル結合（ $-COO-$ または $-OCO-$ ）、ウレタン結合のうちから選択されることが望ましい。

【0030】このような水酸基含有基〔I〕のうちでは、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ がそれぞれ独立に炭素数1～10のアリレン基であり、かつ、 $X^1$ 、 $X^2$ は、それぞれ独立にチオエーテル結合、エステル結合のうちから選択されることが好ましく、具体的には、例えば下記のようなものが好ましく挙げられる。

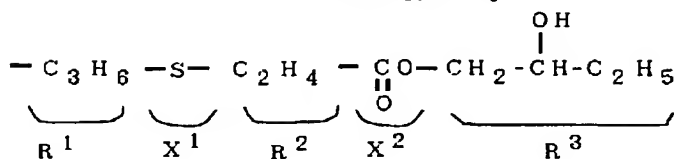
【0031】

〔化10〕



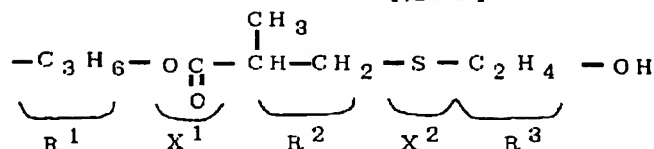
【0032】

\* \* 【化11】



【0033】

※ ※ 【化12】



【0034】このような本発明に係る水酸基含有ポリシルセスキオキサンは、数平均分子量は、500～1000 20 00である。このような本発明に係る水酸基含有ポリシルセスキオキサンは、広汎な種類の溶剤への溶解性に優れ、各種樹脂に樹脂改質剤として添加することにより低摩擦性、撥水性、撥油性などポリオルガノシロキサンの優れた特性を各種樹脂に付与できる。

【0035】このような改質可能な各種樹脂としては、一般に、本発明に係る水酸基含有ポリシルセスキオキサン中の水酸基と反応しうる官能基を有する樹脂であれば特に制限はないが、例えば、上記水酸基と反応しうる官能基（例：イソシアネート基、酸無水物、エポキシ基、 30 スルホン酸ハライド等）を有するアクリル系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、フェノール系樹脂など種々の樹脂用の改質剤として該樹脂100重量部に対して、通常、0.001～50重量部程度の量（換言すれば、これらの樹脂の官能基当量に対して、通常0.5～1.5倍当量程度の量）で用いることができ、その際には、このような官能基に対して不活性の広汎な各種溶剤を用いることができる。

【0036】また、上記水酸基含有ポリシルセスキオキサンを上記各種樹脂と混合する際に用いられる溶剤として 40 は、上記樹脂を溶解させ、かつ水酸基含有ポリシルセスキオキサンのイソシアネート基と反応しない（不活性）溶剤を選ばよい。

【0037】このような溶剤としては、具体的には、例えば、ヘプタン、ジエチルエーテル、シクロペンタン、シクロヘキサン、塩化プロピル、四塩化炭素、硫化ジエチル、酢酸エチル、臭化エチル、キシレン、トルエン、クロロホルム、テトラヒドロフラン、酢酸メチル、ベンゼン、テトラフルエチレン、アセトン、ジクロロメタン、クロロベンゼン、ジクロロエタン、安息香酸メチ 50

ル、ジオキサン、ヨウ化メチル、プロモベンゼン、二硫化炭素、ベンゾニトリル、ニトロメタン、ニトロベンゼン、N、N-ジメチルホルムアミド、アセトニトリル、ジメチルスルホキシド、プロピレンカーボネート等が挙げられる。このような溶剤の上記樹脂あるいは水酸基含有ポリシルセスキオキサンに対する配合量には特に制限はない。

【0038】【水酸基含有ポリシルセスキオキサンの製造】このような本発明に係る水酸基含有ポリシルセスキオキサンは、好ましくは、例えば、下記のような第1あるいは第2の方法で製造することができる。

【第1の方法】すなわち第1の方法では、下記のような特定のメルカプト基含有ポリシルセスキオキサンと、 $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和基含有アルコール性化合物とを反応させることにより、水酸基含有ポリシルセスキオキサンを製造している。

【0039】このメルカプト基含有ポリシルセスキオキサンは、側鎖有機基が、アルキル基、アルケニル基、アラルキル基、置換もしくは非置換フェニル基のうちから選ばれる少なくとも1種以上の基と、下記式【II】で表わされるメルカプト基含有基とからなり、主鎖末端基が、トリアルキルシリル化されており、数平均分子量が 500～100000である。

【II】：



（式【II】中、 $\text{R}^1$ は、置換基を有していてもよく、またヘテロ原子のO、Sを含んでいてもよい炭素数1～10のアルキレン基を示し、好ましくは $\text{R}^1$ は、炭素数1～5のアルキレン基を示し、 $\text{R}^2$ は、置換基を有していてもよく、またヘテロ原子のO、Sを含んでいてもよいアルキレン基または単結合を示し、 $\text{X}^1$ は、単結合、エステル結合、スルフィド結合、アミド結合、ウレタン結 50

合、尿素結合、チオウレタン結合、エーテル結合、カルボニル結合の何れかを示し、これらのうちではX<sup>1</sup>は、好ましくは単結合を示す。)

このような水酸基含有ポリシルセスキオキサンの製造の際に用いられるメルカプト基含有ポリシルセスキオキサンは、後述するような非トリアルキルシリル化メルカプト基含有ポリシルセスキオキサン(トリアルキルシリル化されていないメルカプト基含有ポリシルセスキオキサン)と、トリアルキルシリル化剤とを反応させることにより得られるが、まず、トリアルキルシリル化されていないメルカプト基含有ポリシルセスキオキサンについて調製工程に沿って説明する。

<非トリアルキルシリル化メルカプト基含有ポリシルセスキオキサン>上記非トリアルキルシリル化メルカプト基含有ポリシルセスキオキサンは、メルカプト基を有するトリアルコキシシランおよび/またはトリクロロシランと、アルキル基、アルケニル基、アラルキル基、置換もしくは非置換フェニル基を有するトリアルコキシシランおよび/またはトリクロロシランとの加水分解縮合により製造することができる。

【0040】メルカプト基を有するトリアルコキシシランおよび/またはトリクロロシランとしては、具体的には、例えば、メルカプトプロピルトリメトキシシラン、メルカプトプロピルトリエトキシシラン、メルカプトプロピルトリクロロシランなどメルカプトアルキル基中の炭素数および、アルコキシ基の炭素数がそれぞれ1~10程度のものが挙げられる。

【0041】またアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、置換もしくは非置換フェニル基を有するトリアルコキシシランおよび/またはトリクロロシランとしては、具体的には、例えば、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルエトキシジメトキシシラン、メチルジエトキシメトキシシラン、メチルトリクロロシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルエトキシジメトキシシラン、エチルジエトキシメトキシシラン、エチルトリクロロシラン、プロピルトリメトキシシラン、プロピルトリエトキシシラン、プロピルエトキシジメトキシシラン、プロピルジエトキシメトキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、ブチルトリエトキシシラン、ブチルエトキシジメトキシシラン、ブチルジエトキシメトキシシラン、ブチルトリクロロシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルエトキシジメトキシシラン、フェニルジエトキシメトキシシラン、フェニルトリクロロシランなど、含まれるアルキル基、アルコキシ基がそれぞれ1~10程度のものが挙げられる。これらのうちでは、メルカプト基を有するトリアルコキシシランおよび/またはトリクロロシランとしては、メルカプトプロピルトリメトキシシラン、メルカプトプロピルトリエトキシシランが好ま

しく、またアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、置換もしくは非置換フェニル基を有するトリアルコキシシランおよび/またはトリクロロシランとしては、メチルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシランが好ましく用いられる。

【0042】加水分解縮合用の水は、一般にトリアルコキシシランおよび/またはトリクロロシランから選ばれたポリシルセスキオキサン製造用モノマー1モルに対して、好ましくは2~4倍モルの量で用いられる。この水量が2倍モル未満では、加水分解縮合反応の速度が低くなり反応が完結するのに長時間を要したり、あるいは反応が不十分となりゲル化する傾向がある。また、この水量が、4倍モルを越えても反応完結時間はそれ以上短縮されない。

【0043】加水分解縮合用の触媒としては、上記のように反応原料としてトリアルコキシシランを用いる場合には、一般に酸触媒が用いられ、例えば無機酸、有機酸および/またはそれらの組み合わせから選ぶことができるが、酸強度が高いほど縮合反応時間を短縮できるため一般には酸強度の高い酸が用いられる。

【0044】無機酸としては、具体的には、例えば、塩酸、硫酸、硝酸などが挙げられ、有機酸としては蟻酸、無水酢酸、酢酸等が挙げられる。また反応原料として、トリクロロシランを用いる場合には、このトリクロロシランの加水分解時に生成する塩酸が加水分解縮合触媒作用を有するため、特に触媒を添加して加水分解縮合を行なう必要はない。

【0045】このような酸触媒は、一般に上記トリアルコキシシラン(合計)1モルに対して、好ましくは0.005~0.05倍モルの量で、さらに好ましくは0.01~0.03倍モルの量で用いられる。この酸触媒量がトリアルコキシシラン1モルに対して0.005倍モル未満では、加水分解縮合反応が速やかに行われず、しかも縮合反応により副生したアルコールがポリシルセスキオキサンのシリル化反応速度を低下させる傾向がある。また、この酸触媒量がトリアルコキシシラン1モルに対して0.05倍モルを超えると反応が早すぎて分子量を所望の範囲に制御することが難しくなる傾向がある。

【0046】このような加水分解縮合反応の温度条件は、特に限定されず適宜選定しうるが、該反応時に発生する反応熱や、反応により形成(構築)される所望のシルセスキオキサン構造などを考慮すると、反応開始温度としては、-20~+50℃の低温が望ましく、さらに反応時間の短縮化および所望のシルセスキオキサン構造の構築化の点を考慮すると、さらに-10~+30℃が好ましく、特に-5~+15℃が好ましい。加水分解縮合反応による反応熱の発生とともに溶液は2層分離した状態から均一溶液に変化し、溶液温度は、反応開始温度(例:-20~+50℃の低温)よりも通常30~50

13

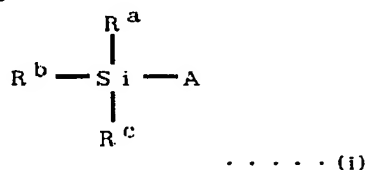
℃程度上昇するが、溶液を冷却し続けていると溶液温度は次第に最初に設定した上記温度に下がってくるため、さらに縮合反応を進めるには溶液温度を、通常20～100℃、好ましくは30～95℃、さらに好ましくは50～90℃に保持して反応を続けることが望ましい。このような温度で反応を行なうと、反応時間を短縮でき、しかも所望のシルセスキオキサン構造を形成できる傾向がある。

<トリアルキルシリル化剤>トリアルキルシリル化剤としては、ハロシランを含まずかつ前記加水分解に要した過剰量の水の影響を受けにくいもの、あるいはトリアルキルシリル化剤自体が酸性雰囲気下で加水分解されてシリル化剤となるものが用いられる。

【0047】このようなトリアルキルシリル化剤（シリル化剤ともいう）としては、下記式(i)：

【0048】

【化13】

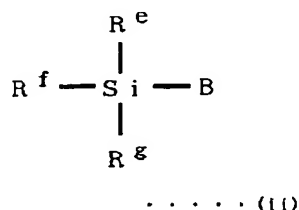


【0049】(式(i)中、R<sup>a</sup>、R<sup>b</sup>、R<sup>c</sup>は、炭素数が1以上の非置換または置換炭化水素基を示し、これらは互いに同一であってもよく、異なってもよい。Aは、水酸基または加水分解性基を示す。)で表わされる化合物が好ましい。

【0050】この式(i)中の加水分解性基Aは、前記モノマーを加水分解縮合するのに要した過剰の水で加水分解される基を意味し、このような加水分解性基Aとしては、具体的には、例えば、水素、メルカプト基、ハロゲン、ヒドロキシ基、ビニル基、アミノ基、グリシジル基、カルボキシ基、非置換または置換炭化水素基含有オキシ基（例：アラルキルオキシ基、アリールオキシ基など）、アミノ基、非置換または置換炭化水素基含有カルボニルオキシ基、あるいは、下記式(ii)：

【0051】

【化14】



【0052】(式(ii)中、R<sup>e</sup>、R<sup>f</sup>、R<sup>g</sup>は、炭素数が1以上の非置換または置換炭化水素基を示し、これらは、互いに同一であってもよく、異なってもよい。Bは、エーテル酸素、アミノ基を示す。)で表わされる基等が挙げられる。

14

【0053】このようなトリアルキルシリル化剤としては、具体的には、例えば、次のような化合物が挙げられる。すなわち、トリメチルシラノール、メトキシトリメチルシラン、2-クロロエトキシトリメチルシラン、クロロメチルジメチルエトキシシラン、エトキシトリメチルシラン、2-プロピニルオキシトリメチルシラン、ジメチルエトキシエチニルシラン、1-クロロメチル-2-クロロエトキシトリメチルシラン、アリールオキシトリメチルシラン、エトキシジメチルビニルシラン、イソプロペンオキシトリメチルシラン、3-クロロプロピルトリメチルシラン、アリールオキシジメチルビニルシラン、1-クロロメチルエトキシジメチルビニルシラン、tert-ブトキシトリメチルシラン、1-メチルプロピルオキシトリメチルシラン、イソブトキシトリメチルシラン、ブトキシトリメチルシラン、3-アミノプロピルジメチルエトキシシラン、フルフリルオキシトリメチルシラン、トリメチルベンチルオキシシラン、イソベンチルオキシトリメチルシラン、2, 4-ジクロロフェニルオキシトリメチルシラン、クロロメチルジメチルフェノキシシラン、2-クロロフェノキシトリメチルシラン、4-ニトロフェノキシトリメチルシラン、ヒドロキシフェノキシトリメチルシラン、ジメチルフルフリルオキシビニルシラン、2-ヒドロキシフェノキシトリメチルシラン、1-クロロヘキセニルオキシトリメチルシラン、シクロヘキシルオキシトリメチルシラン、ヘキシルオキシトリメチルシラン、ブチル-2-ヒドロキシエチルチオメチルジメチルシラン、ジメチルエチニル-2, 4, 5-トリクロロフェノキシシラン、2, 4-ジクロロフェノキシエチニルジメチルシラン、トリメチルシリルベンゾエート、ベンジルオキシクロロメチルジメチルシラン、3-アミノフェノキシジメチルビニルシラン、ジメチルエトキシ-3-グリシドキシプロピルシラン、ジメチル-2-[(2-エトキシエトキシ)エトキシ]ビニルシラン、メトキシトリプロピルシラン、ジメチル-3-メチル-4-クロロフェノキシビニルシラン、ジメチル-2-メチル-4-クロロフェノキシビニルシラン、クロロメチルジメチル-2-フェニルエトキシシラン、ベンジルジメチルエトキシシラン、ジメチル-2-ビベリジノエトキシビニルシラン、2-エチルヘキシルオキシトリメチルシラン、オクチルトリメチルシラン、トリエチルシリルベンゾエート、ベンジリデン-3-エトキシジメチルシリルプロピルアミン、ジフェニルエトキシメチルシラン、ドデシルオキシトリメチルシラン、ジフェニルエトキシビニルシラン、アセチルトリフェニルシラン、エトキシトリフェニルシラン、トリフェニルシラノール、トリメチルシラノール、トリエチルシラノール、トリプロピルシラノール、トリブチルシラノール、ペンタメチルジシロキサン、1, 3-ジエチニル-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、N, O-Bis(トリメチルシリル)トリフルオロアセトアミド、

1, 3-ジビニル 1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、Bis (トリメチルシリル) ウラシル、Bis (トリメチルシリル) チロシン、1, 3-Bis (アセトキシメチル) テトラメチルジシロキサン、1-(N, N-ジメチルチオカルバモイルチオメチル)-1, 1, 3, 3-テトラメチル-3-ビニルジシロキサン、1, 3-Bis (3-クロロプロピル) テトラメチルジシロキサン、1, 3-Bis (3-メルカプトプロピル) テトラメチルジシロキサン、1, 3-Bis (3-ヒドロキシプロピル)-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、1, 3-Bis (3-アミノプロピル) テトラメチルジシロキサン、1, 3-Bis (2-アミノエチルアミノメチル)-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、3-メチルビベリジノメチルペンタメチルジシロキサン、4-メチルビベリジノメチルペンタメチルジシロキサン、ヘキサエチルジシロキサン、1, 3-ジブチル-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、1-(2-メチルビベリジノメチル)-1, 1, 3, 3-テトラメチル-3-ビニルジシロキサン、1-(3-メチルビベリジノメチル)-1, 1, 3, 3-テトラメチル-3-ビニルジシロキサン、ペンタメチル-3-ビベリジノプロピルジシロキサン、1, 3-Bis (3-アセトキシプロピル) テトラメチルジシロキサン、1, 3-Bis [3-(N-メチルカルバモイルオキシプロピル) テトラメチルジシロキサン、3-(4-メチルビベリジノプロピル) ペンタメチルジシロキサン、3-(2-メチルビベリジノプロピル) ペンタメチルジシロキサン、1, 3-ジフェニル-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、1, 3-Bis (ジオキシアニルエチル)-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、1, 3-Bis (3-グリシドキシプロピル)-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、ヘキサブロビルジシロキサン、1, 3-ジメチル-1, 1, 3, 3-テトラフェニルジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラフェニル-1, 3-ジビニルジシロキサン、アリルジメチルシラン、ジェチルメチルシラン、トリエチルシラン、ブチルジメチルシラン、ジメチルフェニルシラン、メチルフェニルビニルシラン、トリプロピルシラン、ジフェニルメチルシラン、トリフェニルシラン、1-ビベリジノメチル-1, 1, 3, 3-テトラメチル-3-ビニルジシロキサン、1, 3-ジビニル-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシラザン、ペンタメチルビベリジノメチルジシロキサン、4-トリメチルシロキシフェニルトリメチルシラン、ヘキサメチルジシロキサン、3-(3-メチルビベリジノプロピル) ペンタメチルジシロキサンなど。

【0054】このようなトリアルキルシリル化剤のうちでは、ヘキサエチルジシロキサン、ヘキサメチルジシロキサンが好ましく用いられる。

<メルカプト基含有ポリシルセスキオキサン>上記のよ

うにして得られた非トリアルキルシリル化メルカプト基含有ポリシルセスキオキサンと、トリアルキルシリル化剤(末端封止剤)とを反応させると、メルカプト基含有ポリシルセスキオキサンが得られるが、通常、このような反応は、上記のようにして得られた非トリアルキルシリル化メルカプト基含有ポリシルセスキオキサン溶液に、トリアルキルシリル化剤を添加して行われる。

【0055】このトリアルキルシリル化剤(例:ヘキサメチルジシロキサン)は、末端シラノール基1個に対して、通常1.2~5倍程度の量で用いられる。また、このようなトリアルキルシリル化反応は、上記と同様の温度すなわち、通常、20~100℃、好ましくは30~95℃、さらに好ましくは50~90℃で実施される。また、このような反応を停止させるには、例えば水酸化カリウムのメタノール溶液などが用いられる。

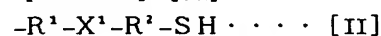
【0056】このようにして得られたメルカプト基含有ポリシルセスキオキサン(すなわち、側鎖有機基が、アルキル基、アルケニル基、アラルキル基、置換もしくは非置換フェニル基のうちから選ばれる少なくとも1種以上の基と、上記式で表わされるメルカプト基含有基とからなり、主鎖末端基がトリアルキルシリル化されたトリアルキルシリル化メルカプト基含有ポリシルセスキオキサン)は、その数平均分子量が500~100,000である。この数平均分子量が500未満ではシリコーンとしての性質(耐水性、耐候性、撥水性など)が乏しく、また数平均分子量が100,000より大きいと粘性が高すぎて取り扱いにくくなり、また得られる水酸基含有ポリシルセスキオキサンの加工性が低下する傾向がある。

【0057】【水酸基含有ポリシルセスキオキサンの製造】本発明においては、上記のようにして得られた式

【II】で表わされるメルカプト基含有ポリシルセスキオキサンと、下記のような式【III】で表わされる $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和基含有アルコール性化合物とを、通常、触媒(重合開始剤を含む)、溶媒などの存在下に反応(メルカプチレーション)させて、水酸基含有ポリシルセスキオキサンを調製する。

【0058】この反応は、メルカプト基含有ポリシルセスキオキサンのメルカプト基が $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和基含有アルコール性化合物のエチレン性不飽和基に付加する反応(メルカプチレーション)であり、いわゆるサルファイド結合(-S-)、チオエーテル結合ともいう)を形成する反応である。

【0059】【II】:



式【II】中、 $R^1$ は、置換基を有していてもよく、またヘテロ原子のO、Sを含んでいてもよいアルキレン基、好ましくは炭素数1~10のアルキレン基を示し、 $R^2$ は、置換基を有していてもよく、またヘテロ原子のO、Sを含んでいてもよいアルキレン基または単結合、好ま

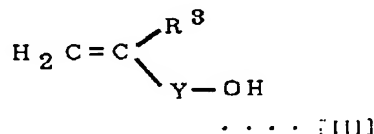


しくは炭素数1~10のアルキレン基あるいは単結合を示し、X<sup>1</sup>は、単結合、エステル結合、スルフィド結合、アミド結合、ウレタン結合、尿素結合、チオウレタン結合、エーテル結合、カルボニル結合の何れかを示し、好ましくは単結合を示す。

【III】:

【0060】

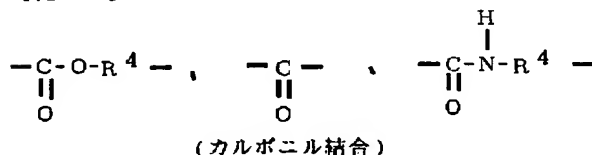
【化15】



【0061】式【III】中、R<sup>3</sup>は、水素またはメチル基を示し、Yは、単結合、

【0062】

【化16】



【0063】、置換あるいは非置換フェニレン基を示し、R<sup>4</sup>は、アルキレン基、シクロアルキレン基、フェニレン基、またはこれらの基(単結合を除く)のうちの何れか2種以上からなる基の何れかを示し、これらの基は、置換基を有していてもよく、またヘテロ原子のO、Sを含んでいてもよい。

【0064】α、β-エチレン性不飽和基含有アルコール性化合物としては、具体的には、例えば、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、3-ヒドロキシプロピルメタクリレート、3-ヒドロキシプロピルアクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート、グリセロールモノメタクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート、ポリエチレングリコールモノメタクリレート(例:日本油脂(株)製ブレンマーPEシリーズ、PE-90、PE-200、PE-350)、ポリプロピレングリコールモノメタクリレート(例:日本油脂(株)製ブレンマーPPシリーズ、PP-1000、PE-500、PE-800)、ポリエチレングリコールポリプロピレングリコールモノメタクリレート(例:日本油脂(株)製ブレンマーPEPシリーズ、70PEP-370B)、ポリエチレングリコールポリテトラメチレングリコールモノメタクリレート(例:日本油脂(株)製ブレンマー55PET-800)、ポリプロピレングリコールポリテトラメチレングリコールモノメタクリレート(例:日本油脂(株)製ブレンマーNKH-5050)、ポリプロピレングリ

ールモノアクリレート(例:日本油脂(株)製ブレンマーAP-400)、ポリエチレングリコールモノアクリレート(例:日本油脂(株)製ブレンマーAE-350)等が挙げられる。このようなα、β-エチレン性不飽和基含有アルコール性化合物のうちでは、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、4-ヒドロキシアクリレートなどが好ましく用いられる。

【0065】このようなα、β-エチレン性不飽和基含有アルコール性化合物と、前記メルカプト基含有ポリシルセスキオキサンとの反応(メルカプチレーション)の際に用いられる触媒(反応開始剤を含む)としては、硫酸、トリフルオロホウ素、アゾ系重合反応開始剤、パーオキサイド系重合反応開始剤、アミン等が挙げられるが、このような反応を温和な条件で行なうには、アゾ系重合反応開始剤またはパーオキサイド系重合反応開始剤が好ましく用いられる。

【0066】アゾ系重合開始剤としては、具体的には、例えば、2,2'-アゾビス(イソブチルニトリル)、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチル-4-メトキシバレンニトリル)、2-シアノ-2-プロピルアゾフォルムアミド、ジメチル2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)、2,2'-アゾビス(2-ヒドロキシメチルプロピオニトリル)、2,2'-アゾビスイソ酪酸ジメチル等が挙げられ、パーオキサイド系重合開始剤としては、具体的には、例えば、イソブチルパーオキサイド、2,4-ジクロロベンゾイルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、t-ブチルパーオキサイド、t-ブチルキュミルパーオキサイド、t-ブチルハイドロパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド等が挙げられる。

【0067】本発明においては、これらを1種または2種以上組み合わせ用いることができる。このようなメルカプチレーション反応を行なう際に用いられる触媒の濃度には特に制限はないが、反応後の処理の利便性、反応の温和な条件の確保などを考慮すると、上記触媒は、ラウロイルパーオキサイドに対して、通常、0.01~20重量%、好ましくは0.05~10重量%の量で用いることが望ましい。

【0068】反応温度は、触媒の種類などにより異なり一概に決定されないが、硫酸あるいはトリフルオロホウ素を用いる場合には、通常、0~150℃、好ましくは30~120℃である。

【0069】触媒としてアゾ系重合反応開始剤あるいはパーオキサイド系重合反応開始剤を用いる場合には、重合反応開始剤が熱により開裂するのに十分な温度を保持できればよく、特に限定されない。

【0070】反応系内の官能基であるメルカプト基と、α、β-エチレン性不飽和基含有アルコール性化合物中の水酸基との割合は、α、β-エチレン性不飽和基含有アルコール性化合物をメルカプト基に付加させる場合



に、メルカプト基含量よりも $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和基を有するアルコール化合物( $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和基含有アルコール性化合物)のモル数の方が多いと、メルカプチレーション反応終了後に過剰になった $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和基含有アルコール性化合物同士が重合してしまうことがあるため、メルカプト基と $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和基含有アルコール性化合物とは、メルカプト基1モルに対して、 $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和基含有アルコール性化合物0.95~1.05モル程度(例:1モル)の量で存在することが好ましい。

【0071】反応溶媒としては、反応系に対して不活性であればその種類に制限はないが、このような溶媒として、具体的には、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、シクロヘキサン等の炭化水素系溶媒;酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル等のエステル系溶媒;アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶媒;テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン等のエーテル系溶媒などが挙げられる。

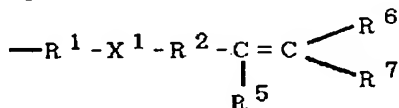
#### <水酸基含有ポリシルセスキオキサンの第2の製造法>

本発明では、水酸基含有ポリシルセスキオキサンを、側鎖有機基が、アルキル基、アルケニル基、アラルキル基、置換もしくは非置換フェニル基のうちから選ばれる少なくとも1種以上の基と、下記式[IV]で表わされるエチレン性不飽和基含有基とからなり、主鎖末端基がトリアルキルシリル化されており、数平均分子量が500~100000であるエチレン性不飽和基含有ポリシルセスキオキサンと、下記式[V]で表わされるメルカプト基含有アルコール性化合物と、を反応させることにより製造してもよい(第2の方法)。

【0072】上記エチレン性不飽和基含有ポリオルガノシロキサンは、下記式[IV]で表わされるエチレン性不飽和基を有している。

【0073】

【化17】



.....[IV]

【0074】式[IV]中、 $R^1$ は、置換基を有していてもよく、またヘテロ原子のO、Sを含んでいてもよいアルキレン基、好ましくは炭素数1~10のアルキレン基を示す。

【0075】 $X^1$ は、単結合、エステル結合、スルフィド結合、アミド結合、ウレタン結合、尿素結合、チオウレタン結合、エーテル結合、カルボニル結合の何れかを示し、好ましくはエステル結合を示す。

【0076】 $R^2$ は、置換基を有していてもよく、また

ヘテロ原子のO、Sを含んでいてもよいアルキレン基または単結合を示し、好ましくは炭素数1~10のアルキレン基を示す。

【0077】 $R^3$ は、水素または炭素数1~3のアルキル基を示し、 $R^6$ 、 $R^7$ は、それぞれ独立に、水素、アルキル基、シクロアルキル基、フェニル基、またはこれらの基のうちの何れか2種以上からなる基の何れかを示し、これらの基は、置換基を有していてもよく、またヘテロ原子のO、Sを含んでいてもよい。このような

10  $R^6$ 、 $R^7$ のうちでは、共に水素が好ましい。

【0078】このようなエチレン性不飽和基含有ポリシルセスキオキサン[IV]のうちでは、特願平6-251196号に記載されているビニル基含有ポリシルセスキオキサンが好ましく用いられる。

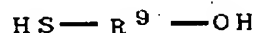
【0079】このビニル基含有ポリシルセスキオキサンは、側鎖有機基の50~99.9モル%がメチル基であり、0.1~25モル%がビニル基またはビニル基を置換基として有する有機基であり、残部が炭素原子数2以上のアルキル基、置換もしくは非置換フェニル基であり、数平均分子量が500~100000であり、末端がシリル化剤によりトリアルキルシリル化されているポリシルセスキオキサンである。

【0080】メルカプト基含有アルコール性化合物は、下記式[V]で表わされる。

[V]:

【0081】

【化18】



.....[V]

【0082】式[V]中、 $R^9$ は、アルキレン基、アリーレン基、シクロアルキレン基を示し、好ましくは炭素数1~10、さらには2~5のアルキレン基を示す。式

[V]で表わされるメルカプト基含有アルコール性化合物(水酸基含有メルカブタン)[V]としては、水酸基を有するメルカブタンであればその構造に特に制限はなく、具体的には、例えば、メルカプトメタノール、メルカプトエタノール、メルカプトプロパノール、メルカプトブタノール、メルカプトフェノール、メルカプトシクロヘキサノール等が挙げられる。

【0083】なお、このようなビニル基含有ポリシルセスキオキサンと水酸基含有メルカブタンとのメルカプチレーション反応は、前記メルカプト基含有ポリシルセスキオキサンと $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和基含有アルコール性化合物とのメルカプチレーション反応と同様の条件下に実施される。

【0084】上述したような第1あるいは第2の製造方法により得られた水酸基含有ポリシルセスキオキサンは、前述したように、水酸基と反応しうる官能基(例:

イソシアネート基、酸無水物、エポキシ基、スルホン酸ハライド等)を有するアクリル系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、フェノール系樹脂など種々の樹脂用の改質剤として用いることができ、その際には、前述したような広汎な各種溶剤を用いることができる。

【0085】

【発明の効果】本発明に係る水酸基含有ポリシルセスキオキサンは、水酸基を含有する新規反応性重合体であって、広汎な種類の溶剤への溶解性に優れ、各種樹脂に添加することにより低摩擦性、耐水性、耐候性、撥水性、撥油性などポリオルガノシロキサンの優れた特性を各種樹脂に付与でき、塗料改質剤、繊維改質剤、工業用樹脂添加剤などとして有用である。

【0086】

【実施例】以下、本発明について実施例に基づいてさらに具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例により何等制限されるものではない。

【0087】

【合成例1】

<メルカプト基を有するポリシルセスキオキサンの合成>温度計、攪拌装置、窒素導入管および還流冷却管を取付けた300ccのフラスコに、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン7.76g(39.5mmol)、メチルトリエトキシシラン77.4g(434mmol)、フェニルトリメトキシシラン2.42g(12.2mmol)および純水26.3g(1460mmol)を仕込み、窒素気流下にて攪拌しながら溶液の温度を5℃に保った。攪拌しながら10%の塩酸水溶液5gを30分かけて滴下した後、溶液温度を10℃で1時間保った。次に溶液の温度を70℃に上げ3時間反応させた後、19.1gのヘキサエチルジシロキサン(77.5mmol)を添加し、さらに70℃にて3時間攪拌を続けた。溶液温度を40℃に下げ5%の水酸化カリウムのメタノール溶液を5.5g加えた後、室温にて12時間放置した。下層部分を抜き出し80gの酢酸ブチルを添加後、攪拌しながら40℃、200mmHgの減圧下で濃縮を行い、80gの液体を留去させた後、常圧にてさらに酢酸ブチルを170g添加し、1時間攪拌を行った。得られた溶液を濾過後、さらに減圧下で濃縮を行ない、38.9gの無色透明で粘調な液体を得た。この得られた液体ポリマーA)の数平均分子量をGPCで測定したところ3300であった。

【0088】IRスペクトルおよびラマンスペクトル測定したところ、2560cm<sup>-1</sup>付近にメルカプト基に基づく吸収が現われた。得られたポリマーを「ポリマーA」とする。

【0089】

【実施例1】

<水酸基を有するポリシルセスキオキサンの合成>温度計、攪拌装置、窒素導入管および還流冷却管を取付けた

200ccのフラスコに、40.0gの合成例1で得られたメルカプト基を有するポリシルセスキオキサン(ポリマーA)、5.48gの2-ヒドロキシエチルメタクリレート、80gのトルエンおよび0.68gのラウロイルパーオキシドを仕込み、窒素気流下にて攪拌しながら溶液温度を50℃に保ち、1時間反応させた。さらに昇温して60℃にて1時間、70℃にて2時間攪拌を続けた。反応終了後冷却し、減圧下にて溶媒を留去し、さらに減圧下で8時間乾燥させ、粘調な無色透明な液体(ポリマーB)を45.1g得た。このものの数平均分子量をGPCで測定したところ3500であった。IRスペクトルから1640cm<sup>-1</sup>付近のメタクリル基の2重結合に基づく吸収が消失したことが確認された。得られたポリマーを「ポリマーB」とする。

【0090】この「ポリマーB」中の、水酸基量を、<sup>1</sup>H-NMRにより測定したところ、1分子当たり、平均で8%であった。

【0091】

【実施例2】

<水酸基を有するポリシルセスキオキサンの合成>実施例1において、2-ヒドロキシエチルメタクリレートの代わりに、6.07gの2-ヒドロキシブチルアクリレートを用いた以外は、実施例1と同様にして粘調な液体(ポリマーC)45.8gを得た。このポリマーの数平均分子量をGPCにより測定したところ、3,400であった。IRスペクトルから1640cm<sup>-1</sup>付近のメタクリル基の2重結合に基づく吸収が消失したことが確認された。得られたポリマーを「ポリマーC」とする。

【0092】この「ポリマーC」中の水酸基含有量を、<sup>1</sup>H-NMRにより測定したところ、1分子当たり平均で8%であった。

【0093】

【実施例3】

<水酸基を有するポリシルセスキオキサンの合成>温度計、攪拌装置、窒素導入管および還流冷却管を取付けた300ccのフラスコに、3-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン9.8g(39.5mmol)、メチルトリエトキシシラン77.4g(434mmol)、フェニルトリメトキシシラン2.42g(12.2mmol)および純水26.3g(1460mmol)を仕込み、窒素気流下にて攪拌しながら溶液の温度を5℃に保った。攪拌しながら10%の塩酸水溶液5gを30分かけて滴下した後、溶液温度を10℃で1時間保った。次に溶液の温度を70℃に上げ3時間反応させた後、19.1gのヘキサエチルジシロキサン(77.5mmol)を添加し、さらに70℃にて3時間攪拌を続けた。溶液温度を40℃に下げ5%の水酸化カリウムのメタノール溶液を5.5g加えた後、室温にて12時間放置した。下層部分を抜き出し80gの酢酸ブチルを添加後、攪拌しながら40℃、200mmHgの減圧下

で濃縮を行い、80 gの液体を留去させた後、常圧にてさらに酢酸ブチルを170 g添加し、1時間攪拌を行った。得られた溶液を濾過後、さらに減圧下で濃縮を行ない、38.0 gの無色透明で粘調な液体を得た。この液体（ポリマーD-1）の数平均分子量をGPCで測定したところ3200であった。該ポリマーのIRスペクトル測定の結果、から1640  $\text{cm}^{-1}$ 付近にメタクリル基の2重結合に基づく吸収が現われた。得られたポリマーを「ポリマーD-1」とする。

【0094】さらに温度計、攪拌装置、窒素導入管および還流冷却管を取付けた200 ccのフラスコに、38.0 gの上述の「ポリマーD-1」、3.73 gのメルカプトエタノール、0.78 gのラウロイルパーオキサイドおよび41.7 gのトルエンを仕込み、窒素気流下にて攪拌しながら溶液温度を50℃に保ち、1時間反応させた。さらに昇温して60℃にて1時間、70℃にて1時間攪拌を続けた。反応終了後冷却し、減圧下にて溶媒を留去し、さらに、減圧下で8時間乾燥させ、41.1 gの粘調な無色透明な液体（ポリマーD-2）を得た。このポリマーの数平均分子量をGPCで測定したところ3300であった。IRスペクトルから1640  $\text{cm}^{-1}$ 付近のメタクリル基の2重結合に基づく吸収が消失したことが確認され、3500  $\text{cm}^{-1}$ 付近の水酸基に基づく吸収が現われた。得られたポリマーを「ポリマーD-2」とする。

【0095】この「ポリマーD-2」の水酸基含有量を、 $^1\text{H}$ -NMRにより測定したところ、1分子当たり平均で8%であった。

【0096】

【試験例1】

＜アクリルポリオール樹脂の合成と撥水性の評価＞温度計、攪拌装置、窒素導入管および還流冷却管を取り付けた300 ccのフラスコに、33.7 gの2-ヒドロキシエチルメタクリレート、17.3 gのメチルメタクリレート、49.1 gのn-ブチルメタクリレート、15.9 gの2-エチルヘキシルアクリレート、2.18 gのアクリル酸および2.44 gのドデシルメルカブタンを加え、窒素気流下にて30分間攪拌した。このように調製した溶液を「混合モノマー」と呼ぶ。

【0097】温度計、攪拌装置、窒素導入管および還流冷却管を取付けた300 ccのフラスコに、26.6 g

の混合モノマーと55.0 gの酢酸ブチルを加え、室温窒素気流下にて30分間攪拌した。次いで、該フラスコ内に7.9重量%の2,2'-アゾビスイソ酪酸ジメチルの酢酸ブチル溶液12.4 gを加え、窒素気流下にて攪拌しながら昇温し、80℃に30分保った後、さらに106 gの「混合モノマー」を3時間かけて添加した。再び7.9重量%の2,2'-アゾビスイソ酪酸ジメチルの酢酸ブチル溶液6.4 gを該フラスコ内に加え、90℃にて3時間反応を続けた。次いで、フラスコ内容物を室温まで冷却した後、195 gの無色透明溶液を得た。この溶液（ポリマー）の重量平均分子量は2500であった。このようにして得られたポリマーを「アクリルポリオール」と呼ぶ。

【0098】このアクリルポリオール55重量部に、実施例1～3で得られた水酸基を有するポリシルセスキオキサン（ポリマーB、C、D-2）をそれぞれ0.1、0.5、1.0および3.0重量部添加し、多官能性脂肪族イソシアネート化合物（スミジュールN-3500、住友バイエルウレタン（株）製造）12重量部およびキシレン15重量部を加え、均一に混合して塗料組成物を調製した。

【0099】これらの塗料組成物をガラス基板上に50ミクロンの厚さに塗布したところ、目視で全くはじきが見られない平滑な塗膜が得られ、これらの塗膜を80℃で1時間硬化した。得られた硬化塗膜の水との接触角（度）を測定したところ、ポリマーB、ポリマーCおよびポリマーD-2を添加した塗膜の水との接触角は、表1の通りであった。また塗膜表面における水の接触角は、協和界面科学（株）製接触角計CA-DT-A型を用いて測定した。

【0100】

【比較例1】試験例1において、ポリマーB、C、D-2の代わりに、片末端カルビノール変性ポリジメチルシロキサン、X-22-170B（信越化学工業（株）製）（ポリマーE）を添加した以外は試験例1と同様にして塗膜を作成したが、得られた塗膜にはじきが発生していた。

【0101】塗膜の水との接触角を表1に示す。

【0102】

【表1】

表1 (塗膜の水に対する接触角)

ポリマーの添加量 (重量部)	水の接触角 [°]			
	ポリマー B	ポリマー C	ポリマー D	ポリマー E
0.1	102	102	102	91
0.5	102	103	103	91
1.0	103	103	103	92
3.0	103	104	103	94